ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 OCTOBRE 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Étude des pressions supplémentaires engendrées dans une chambre d'équilibre par un débit d'apport non émulsionné.* Note (*) de M. **Léopold Escande**.

L'expérience vérifie avec un degré d'approximation acceptable les résultats théoriques concernant les pressions supplémentaires.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré comment l'inertie du jet constitué par le débit d'apport peut créer à la base d'une chambre d'équilibre, une pression supplémentaire dont ne tient pas compte le calcul classique et nous avons donné les formules théoriques permettant de l'évaluer.

Nous avons vérifié expérimentalement les formules ainsi établies en utilisant le dispositif représenté sur les figures 1 et 2.

Un réservoir cylindrique en laiton de diamètre 30 cm et de hauteur intérieure $H_0 = 40$ cm est suspendu à un système de fils reliés à une balance qui permet d'apprécier la résultante des efforts verticaux.

On détermine ainsi la résultante

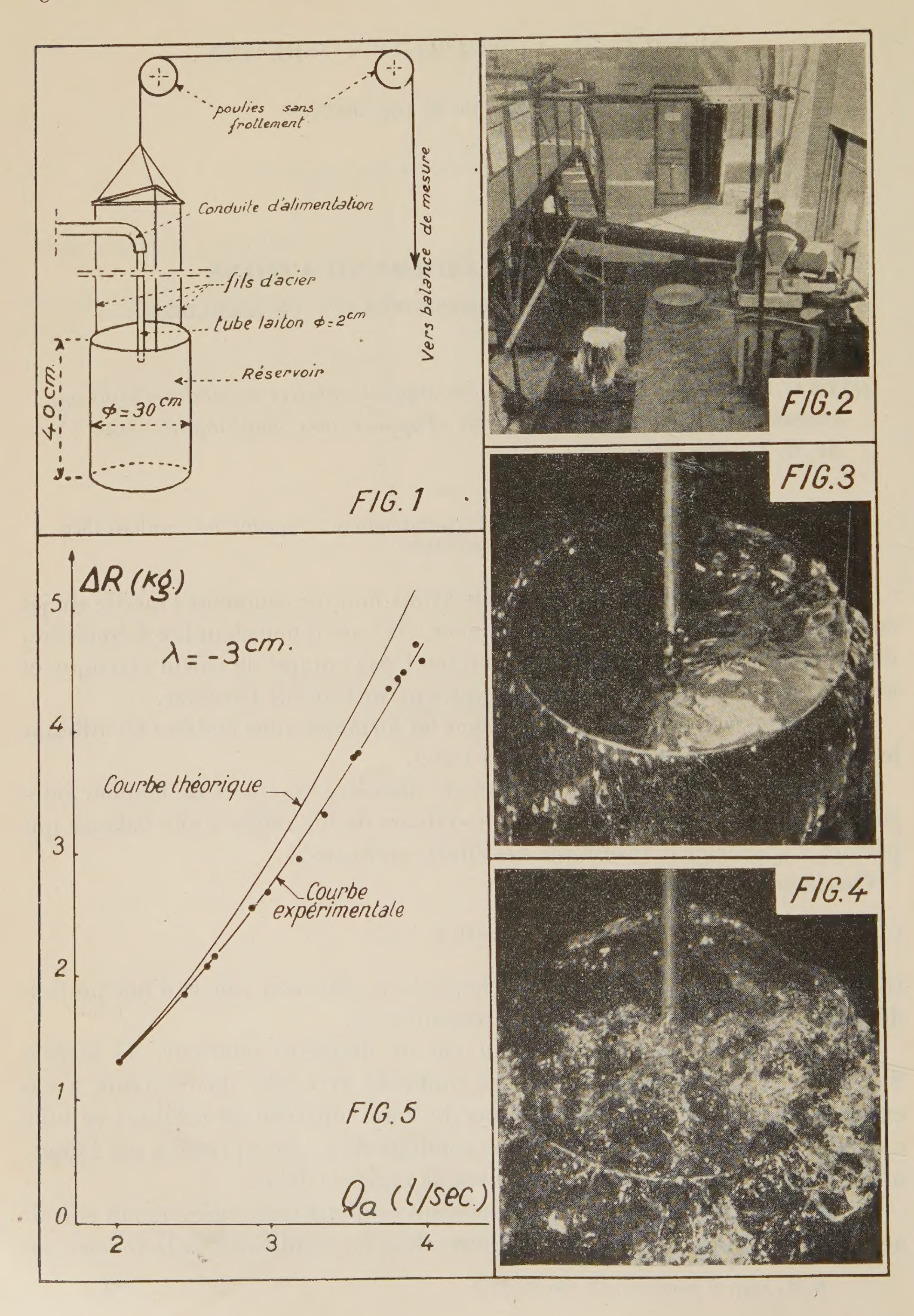
$$P_0 = \varpi H_0 F + P'_0 \tag{A}$$

transmise à la balance, P'_0 désignant le poids du réservoir vide et d'une portion déterminée des divers auxiliaires de transmission.

Un tube de laiton vertical, de 2 cm de diamètre intérieur, de section $S = 3{,}14$ cm^2, de longueur 1 m, d'axe confondu avec celui du réservoir, a son extrémité inférieure à 3 cm au-dessous du bord supérieur de celui-ci ; ce tube est relié, à sa partie supérieure, à une conduite d'eau sous pression par l'intermédiaire d'un robinet vanne permettant de régler le débit.

L'extrémité inférieure du tube demeurant toujours immergée, aucun entraînement d'air n'intervient et l'on se trouve dans les conditions de la théorie, en

prenant pour S_a la section intérieure S du tube, la vitesse V_a étant elle-même égale à la vitesse V_s de l'eau à la sortie du tube.



L'eau s'échappe du réservoir par déversement : l'écoulement assez régulier aux petites valeurs du débit, devient tourmenté et pulsatoire quand celui-ci augmente.

Les photographies des figures ci-contre, prises au 1/100e de seconde, permettent de s'en rendre compte :

$$Q_a = 1{,}9\ \text{l/s} \quad (\textit{fig.}\ 3),$$
$$Q_a = 4{,}5\ \text{l/s} \quad (\textit{fig.}\ 4).$$

Pour comparer avec la théorie, nous avons assimilé l'écoulement tumultueux à un déversement régulier sous une charge h, calculée à partir d'un coefficient de débit m supposé égal à 0,45 : ceci revient à remplacer la surface libre constamment agitée par un plan d'eau situé à la cote

$$H = H_0 + h$$

au-dessus du fond du réservoir.

La formule théorique (1) de notre première Note s'écrit alors

$$\text{(B)} \qquad R = \varpi F(H_0 + h) + 2\frac{S_a}{F}\frac{V_a^2}{2g}\varpi F.$$

La théorie ordinaire des chambres d'équilibre ne faisant intervenir que le terme

$$\varpi F(H_0 + h),$$

la majoration due à l'inertie du jet est

$$\text{(C)} \qquad \Delta R = R - \varpi F(H_0 + h) = 2\frac{S_a}{F}\frac{V_a^2}{2g}\varpi F.$$

Expérimentalement, si P est la résultante des efforts enregistrés par la balance, on a

$$\text{(D)} \qquad P = R + P'_0$$

et, compte tenu de la relation (A) ci-dessus,

$$\text{(E)} \qquad \Delta P = P - P_0 = R - \varpi F H_0,$$

ΔP représentant la surcharge placée sur la balance.

La comparaison des relations (C) et (E) permet d'écrire

$$\Delta P = \varpi F h + \Delta R.$$

Expérimentalement, on mesure Q_a par jaugeage et ΔP à la balance, on calcule h et l'on en déduit

$$\text{(F)} \qquad \Delta R = \Delta P - \varpi F h.$$

Théoriquement, on calcule

$$V_a = V_S = \frac{Q_a}{S_a} = \frac{Q_a}{S}$$

et l'on évalue ΔR par la relation

$$\text{(G)} \qquad \Delta R = \varpi F . 2\frac{S_a}{F}\frac{V_a^2}{2g}.$$

Les courbes de la figure 5 donnent les valeurs théoriques (G) et expérimentales (F) de ΔR : on observe un écart systématique, croissant avec Q_a, les valeurs expérimentales étant toujours inférieures aux valeurs théoriques.

(*) Séance du 14 octobre 1957.
(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1193.

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur la pénétration de la* D-*thyroxine et de la* 3 : 5 : 3′-*triiodo-*D-*thyronine dans l'hypophyse, et sur la fixation thyroïdienne des iodures sous leur influence.* Note de MM. **Robert Courrier**, **Jean Roche**, Mme **Odette Michel**, M. **Raymond Michel** et Mme **Andrée Colonge**.

La D-thyroxine, la 3:5:3′-triiodo-D-thyronine s'accumulent dans les lobes hypophysaires à la manière de leurs stéréoisomères naturels; mais ils s'en distinguent en ne s'opposant pas à la fixation thyroïdienne de l'iode.

L'administration au Rat de chacune des quatre iodothyronines qui constituent la sécrétion hormonale de la thyroïde provoque la mise au repos de cette glande et s'oppose à la concentration des iodures dans cet organe.

Comme il est bien établi chez certaines espèces animales que ces iodothyronines s'accumulent dans l'hypophyse, et spécialement dans son lobe postérieur (1), (2), (3), on pouvait songer à établir une relation entre cette localisation particulière et l'inhibition de la sécrétion thyréotrope. L'accumulation est manifeste pour les quatre hormones thyroïdiennes; elle a même lieu avec la 3 : 3′ : 5′-triiodothyronine qui est pourtant dépourvue d'activité métabolique.

Nous apportons ici une nouvelle contribution au problème des relations thyro-hypophysaires en étendant nos travaux antérieurs à l'étude du comportement des isomères de la série D de la thyroxine DT_4 et de la 3 : 5 : 3′-triiodothyronine DT_3; ces isomères ne possèdent que le dixième des activités périphériques des produits naturels correspondants de la série L (4).

1. *Pénétration de* D_4 *et de* DT_3 *dans les lobes hypophysaires et dans divers organes du Lapin.* — Des lapins mâles, de 1,8 à 2,2 kg, ont reçu en injection dans la veine marginale de l'oreille 2 μg de DT_4 ou de DT_3 marqués par 100 μC d'iode 131. Les substances radioactives ont été préparées à partir de la 3 : 5-diiodothyronine dans des conditions identiques à celles décrites antérieurement à propos des produits L (5). Les animaux ont été sacrifiés à la 2e heure de l'expérience et l'on a mesuré au compteur à scintillation (cristal creux) la radioactivité des différents organes et du plasma sanguin. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

Concentration de DT_4 *et de* DT_3 *par l'hypophyse et divers organes du Lapin,* 2 h *après injection de* 2,0 μg *à un animal de* 1,8 *à* 2,2 kg (*valeurs individuelles*).

Organes.	Valeurs individuelles de R = Radioactivité mg organe / Radioactivité mg plasma après injection de						
	DT_4.		DT_3.				$Na^{24}Cl$ (*).
Antéhypophyse	0,1	0,1	2,3	4,7	3,6	4,4	0,40
Posthypophyse	2,2	3,7	19,8	26,6	4,9	16,1	0,43
Hypothalamus	0,0	0,0	0,14	0,1	0,14	0,1	–
Cerveau (région temporale)	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	–	–
Surrénale	0,3	0,25	1,7	1,3	1,3	1,3	0,29

(*) Valeurs moyennes déterminées au cours de travaux antérieurs.

DT_4 et DT_3 pénètrent donc dans le lobe postérieur de l'hypophyse et s'y concentrent, le premier de la même manière que l'isomère naturel, le second en quantité plus importante.

Dans l'antéhypophyse, la concentration de DT_4 est nulle; celle de DT_3 est manifeste. Il en va de même pour les surrénales et les résultats trouvés sont significatifs : l'écart entre les valeurs de R pour DT_3 marqué et pour le sodium 24 avoisine le triple dans les cas les moins favorables. Hypothalamus et cortex temporal fournissent des résultats insignifiants.

2. *Action de* DT_4 *et de* DT_3 *sur la fixation des iodures par le corps thyroïde du Rat.* — On choisit trois lots de sept rats mâles chacun. Les animaux pèsent de 150 à 175 g; ils sont placés à 26° (± 1) et soumis à un régime alimentaire pauvre en iode. Chaque animal reçoit une injection sous-cutanée quotidienne pendant 7 jours : pour le premier lot, il s'agit de 10 μg d'iodure de sodium non marqué (animaux témoins); pour le second, il s'agit de 10 μg de DT_4, et pour le troisième de 10 μg de DT_3. Les deux iodothyronines, non marquées, sont préparées par ioduration en milieu ammoniacal de la 3 : 5-diiodo-D-thyronine au moyen d'une solution iodo-iodurée à N/10. Les animaux reçoivent, en même temps que la septième injection, une dose traceuse d'^{131}I Na (0,05 μC) afin d'étudier le pouvoir fixateur de leur thyroïde. L'autopsie est pratiquée 2 h ou 24 h après l'administration de l'iodure marqué, et l'on mesure la radioactivité de la thyroïde au compteur à scintillation (cristal creux). Les résultats obtenus (moyenne des valeurs individuelles) se trouvent rassemblés dans le tableau II.

Dans les conditions adoptées, l'administration des deux iodothyronines n'a pas exercé d'action sur la fixation thyroïdienne de l'iodure marqué, injecté à la fin du traitement. Si la captation de l'iodure paraît plus forte après l'action de DT_4 et de DT_3, c'est sans doute en raison de l'effet inhi-

biteur dû à l'élévation du taux sanguin des ions I^- chez les sujets qui reçoivent INa.

TABLEAU II.

Fixation de l'iode radioactif par la thyroïde des rats ayant subi les traitements indiqués (INa, DT_4, DT_3) *pendant 7 jours.*

Nature et quantité des produits injectés quotidiennement pendant 7 jours.	Pour 100 de ^{131}I injecté, fixé par le corps thyroïde en 2 h.	24 h.
INa (10 μg)	4,6	24,0
DT_4 (10 μg)	7,5	24,7
DT_3 (10 μg)	8,7	23,7

Nos résultats semblent en désaccord avec ceux de E. Moltke [6]. Pour cet auteur, DT_4 exerce, comme la L-thyroxine, un effet inhibiteur sur la fixation de l'iode; bien que plus faible, cet effet serait néanmoins significatif. Mais les expériences ne sont pas comparables. Moltke opère sur le Cobaye; les doses administrées et la durée du traitement sont différentes des nôtres. Ses animaux témoins reçoivent une solution de ClNa et non pas d'INa comme dans nos essais; et l'on peut se demander si l'inhibition observée n'est pas due à l'iodémie provoquée par la déshalogénation de DT_4.

Conclusions. — Chez le Lapin, le comportement hypophysaire de la D-thyroxine et de la 3 : 5 : 3′ triiodo-D-thyronine est semblable à celui de leurs stéréoisomères L. La première ne se concentre que dans le lobe postérieur; la seconde se concentre dans les deux lobes, mais plus intensément dans le lobe postérieur. Cependant l'administration au Rat de DT_4 ou de DT_3 n'entraîne pas de diminution dans la fixation des iodures par la thyroïde, contrairement à ce qu'on observe avec les produits naturels. On assiste ainsi à une dissociation entre l'accumulation dans l'hypophyse et l'action de freinage sur la thyroïde pour les produits de la série D. Rappelons que ceux-ci possèdent des activités métaboliques très faibles.

Nous avons déjà signalé [2] que la 3 : 3′ : 5′-triiodothyronine, dont l'activité métabolique est réduite, se concentre dans la neurhypophyse et inhibe la sécrétion de thyréostimuline; les deux iodothyronines de la série D ne participent qu'au premier phénomène.

La signification physiologique d'une telle spécificité reste à préciser. Les substances thyroïdiennes qui s'accumulent dans la posthypophyse contrôlent-elles certaines activités de cet organe ? Des recherches sont en cours, et nous devons rappeler ici les travaux de F. Morel et C. Simon [7] qui ont obtenu des modifications de la concentration de la L-thyroxine sous l'influence de l'état physiologique de la neurhypophyse quant à sa fonction antidiurétique.

([1]) R. Courrier, A. Horeau, M. Marois et F. Morel, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 776.
([2]) R. Courrier, J. Roche, O. Michel, R. Michel et R. A. Colonge, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 38, 1956, p. 1245.
([3]) A. Taurog, G. W. Harris, W. Tong et I. L. Chaikoff, *Endocrinol.*, 59, 1956, p. 34.
([4]) R. Pitt-Rivers et J. Lerman, *J. Clin. Endocrinol.*, 5, 1948, p. 223.
([5]) J. Roche, R. Michel, P. Jouan et W. Wolf, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 37, 1955, p. 819.
([6]) *Acta Endocrinologica*, 24, 1957, p. 226.
([7]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 817.

ÉLECTROMÉTALLURGIE. — *Sur la préparation du zirconium et de quelques alliages de zirconium par électrolyse ignée.* Note (*) de M. **Jean-Lucien Andrieux** et Mlle **Jeanne Dauphin.**

Les travaux de A. F. Van Arkel ([1]), J. H. de Boer et J. D. Fast ([2]) sur la dissociation thermique de l'iodure de zirconium, puis de W. J. Kroll ([3]), ([4]) sur la réduction du chlorure de zirconium gazeux par le magnésium liquide ont permis de mettre au point des procédés de fabrication industrielle du zirconium. De nombreux chercheurs ont essayé d'obtenir ce métal par électrolyse de sels fondus et Steinberg, Sibert et Wainer ([5]), ([6]), ([7]) ont électrolysé avec succès le fluozirconate de potassium dissous dans du chlorure de sodium sous atmosphère protectrice d'argon.

Nous nous sommes proposé de faire une étude systématique de la nature et de la composition des bains permettant d'obtenir le zirconium par électrolyse du tétrachlorure $ZrCl_4$ dissous dans des chlorures alcalins ou alcalino-terreux.

Nous avons employé un four Kanthal à l'intérieur duquel un creuset de graphite de 50 mm de diamètre muni d'un couvercle permet l'électrolyse sous atmosphère d'argon. Le creuset sert d'anode. La cathode est constituée par une baguette de molybdène de 5 mm de diamètre, engagée à frottement dur dans une baguette de graphite. Seule la partie plongeant dans le bain est en molybdène de façon à éviter une attaque de ce métal par les gaz provenant de l'électrolyse.

Nous avons effectué plusieurs essais pour déterminer les meilleurs solvants de $ZrCl_4$, et les bains conduisant à l'obtention du zirconium métal. Les chlorures alcalins et alcalino-terreux et des mélanges eutectiques de ces différents chlorures ont été employés (eutectiques : LiCl—KCl, NaCl—KCl, $MgCl_2$—NaCl, $BaCl_2$—NaCl, $BaCl_2$—KCl, $CaCl_2$—LiCl, $CaCl_2$—NaCl, $CaCl_2$—KCl). Seuls les bains contenant du chlorure de calcium et un chlorure alcalin KCl ou NaCl, nous ont permis d'obtenir du zirconium métallique se présentant sous une forme spongieuse, et non en poudre fine noire s'oxydant par l'eau. Nous avons retenu les deux modes opératoires suivants :

1° L'électrolyse d'un bain contenant 160 g d'eutectique NaCl—$CaCl_2$ (68 %

de $CaCl_2$ pour 32 % de NaCl) et 20 g de $ZrCl_4$, à 600° C, avec une intensité de 10 A sous 3,3 V.

2° L'électrolyse d'un bain contenant 160 g d'eutectique KCl—$CaCl_2$ (74 % de $CaCl_2$ pour 26 % de KCl) et 20 g de $ZrCl_4$ à 700° C, avec une intensité de 15 A sous 3,4 V.

On peut obtenir ainsi un métal titrant en moyenne 99 % de zirconium.

Nous nous sommes proposé ensuite de préparer, avec le même dispositif expérimental, des alliages de zirconium par électrolyse de bains contenant des mélanges de chlorure de zirconium, ou de fluozirconate de potassium et d'autres sels halogénés.

Une étude préalable des potentiels de décomposition de plusieurs halogénures métalliques dissous dans NaCl, nous a permis de sélectionner des mélanges salins susceptibles de donner, pendant l'électrolyse, des métaux se déposant à la cathode en même temps que le zirconium. Nous donnons dans le tableau suivant les valeurs mesurées des tensions de décomposition des halogénures que nous avons utilisés.

Sel dissous dans NaCl......	$ZrCl_4$.	ZrF_6K_2.	BeF_3Na.	$MnCl_2$.	UF_4.	AlF_6Na_3.	TiF_6K_2.
Tension de décomposition à 800° C (V)...........	1,80	2,31	2,61	2,17	2,0	1,93	1,86

Alliages zirconium-béryllium. — Nous avons employé des bains contenant un mélange de $ZrCl_4$ ou de ZrF_6K_2 et de BeF_3Na, avec du chlorure de Na ou de K, à 850° C.

Essais nos	Composition du bain (g).		Analyse du produit (%) Zr.	Be.	Examen cristallographique.
1.......	NaCl	80	95,2	4,2	Raies faibles de Zr α + raies fortes d'une phase nouvelle
	$ZrCl_4$	20			
	BeF_3Na	20			
2.......	KCl	80	93,8	5,4	Raies faibles de Zr α + raies fortes d'une phase nouvelle
	$ZrCl_4$	15			
	BeF_3Na	30			
3.......	NaCl	100	87,5	12,0	Raies très faibles de Zr α + raies très fortes de la phase nouvelle
	ZrF_6K_2	10			
	BeF_3Na	30			

Les produits sont rougeâtres pour les faibles teneurs en béryllium (essai 1) et présentent des signes de fusion partielle vers 5 % de Be (essai 2), ce qui confirme la présence de l'eutectique signalé par Hausner et Kalish [8]. Nous n'avons pas réussi à obtenir des produits dont la teneur en Be soit supérieure à 12,0 % (essai 3). L'analyse cristallographique révèle une phase qui est probablement $ZrBe_2$.

Alliages zirconium-manganèse. — L'électrolyse à 800°C de mélanges de NaCl, $ZrCl_4$ et $MnCl_2$ en quantités variables conduit à la formation du com-

posé $ZrMn_2$ [9], avec un excès soit de Mn pour les bains riches en $MnCl_2$, soit de Zr pour les bains riches en $ZrCl_4$.

Alliages zirconium-aluminium. — L'électrolyse à 850°C de mélanges $NaCl$-ZrF_6K_2-AlF_6Na_3 en proportions variables nous a permis d'obtenir différents composés bien cristallisés, signalés par Mc Pherson et Hansen [10]. Zr_4Al_3, $ZrAl$ et Zr_2Al_3 ont été séparés et leur structure étudiée.

Essais nos	Composition du bain (g).		Analyse du produit (%) Zr.	Al.	Examen cristallographique.
1.......	$NaCl$	100	73,7	25,4	Zr_2Al_3 et $ZrAl$
	ZrF_6K_2	30			
	AlF_6Na_3	30			
2.......	$NaCl$	100	80,5	19,4	Zr_4Al_3
	ZrF_6K_2	35			
	AlF_6Na_3	20			
3.......	$NaCl$	100	91,8	7,6	Zr et Zr_3Al
	ZrF_6K_2	35			
	AlF_6Na_3	3,5			

Alliages zirconium-uranium. — Nous avons utilisé des mélanges $NaCl$-$ZrCl_4$-UF_4 ou $NaCl$-ZrF_6K_2-UF_4 à 800°C.

Essais nos	Composition du bain (g).		Analyse du produit (%) Zr.	U.	Résultats de l'examen cristallographique.
1.......	$NaCl$	100	28,4	69,0	Sol. sol. Zrα-Uα
	$ZrCl_4$	5			Sol. sol. Zrβ-Uγ
	UF_4	3,5			Phase intermédiaire γ
2.......	$NaCl$	100	61,8	26,8	Sol. sol. U α-Zrα
	ZrF_6K_2	15			Sol. sol. Zrβ-Uγ
	UF_4	9			Phase intermédiaire γ

Nous avons obtenu des produits dont la teneur en Zr varie de 18 à 89 %. Ce sont des solutions solides de zirconium et d'uranium dans lesquelles nous avons constaté la présence, mais en faible quantité, de la phase γ(11), (12), stable entre 400 et 600° C, dans les alliages de teneur en Zr allant de 29 à 64 %.

Alliages zirconium-titane. — L'électrolyse à 850° C de mélanges $NaCl$-ZrF_6K_2-TiF_6K_2 nous a donné des alliages Zr-Ti de composition variable. Ce sont des solutions solides Zrα-Tiα ou des mélanges des solutions solides Zrα-Tiα et Zrβ-Tiβ.

En résumé, nos recherches ont abouti à la préparation du zirconium par électrolyse du tétrachlorure $ZrCl_4$ dissous dans des mélanges : $CaCl_2$ — $NaCl$ ou $CaCl_2$ — KCl, à 600-700° C, sous atmosphère d'argon, et d'alliages de zirconium avec d'autres métaux : Be, Mn, Al, U, Ti, par électrolyse d'halogénures métalliques dissous dans $NaCl$.

(*) Séance du 14 octobre 1957.

(1) *Z. anorg. Chem.*, **148**, 1925, p. 345.

(2) *Z. anorg. Chem.*, **153**, 1926, p. 1.

(3) W. J. Kroll, A. W. Schlechten et L. A. Yerkes, *Trans. Electrochem. Soc.*, **89**, 1946, p. 263-276.

(4) W. J. Kroll, A. W. Schlechten, W. R. Carnody, L. A. Yerkes, H. P. Holmes et H. L. Gilbert, *Trans. Electrochem. Soc.*, **92**, 1947, p. 99-113.

(5) M. A. Steinberg, M. E. Sibert et E. Wainer, *American Society for metals*, 1953, p. 37-72.

(6) M. A. Steinberg, M. E. Sibert et E. Wainer, *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 1954, p. 63.

(7) B. C. Raynes, E. L. Thellman, M. A. Steinberg et E. Wainer, *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 1955, p. 137-144.

(8) H. H. Hausner et H. S. Kalish, *J. Metals*, **188**, 1950, p. 59.

(9) H. J. Wallbaum, *Z. für Kristallographie*, **103**, 1941, p. 391-402.

(10) D. J. Mc Pherson et M. Hansen, *Trans. of. Amer. Soc. f. met.*, **46**, 1954, p. 354.

(11) Rough, *The metallurgy of zirconium*, 1955, p. 477.

(12) A. N. Holden et W. E. Seymour, *J. Metals*, **8**, 1956, p. 1312-1316.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Épimérisation de certains cyclohexanols sous l'influence du sodium.* Note (*) de MM. **Raymond Cornubert** et **Wladimir Kondrachoff**.

Le mécanisme d'un certain type d'épimérisation est précisé sur différents points.

Au début de 1956, dans une Note à l'Académie (1), nous avons mentionné des faits déjà observés à notre laboratoire : l'inversion à l'air, à froid, sous l'influence du sodium dans l'éther, du méthyl-4*e*-cyclohexanol-1*a* (I) et celle du (cis-diméthyl-3*e*.5*e*)-cyclohexanol-1*a* (II), en précisant que ces phénomènes retenaient notre attention ; habituellement ces transpositions d'alcools « au platine » se réalisent entre 150 et 200° dans d'autres conditions de milieu évidemment.

Toutes les expériences ici décrites ont par suite été faites à froid dans l'éther, l'exothermicité de la réaction pouvant porter le solvant à l'ébullition ; sauf indication contraire 10 g d'alcool (1 mol) ont été utilisés et mis en présence de 10,1 g (5 at.) de sodium en prenant au départ 110 cm^3 de solvant dont la perte est compensée au fur et à mesure de l'évaporation.

Nous rappellerons d'abord nos premiers résultats (2). Il a été noté que l'inversion de (I) et de (II) réussit toujours dans l'oxygène, mais ne s'observe plus dans l'azote, un atome de sodium paraissant suffire; dans l'air le phénomène s'est révélé inconstant. Il a été remarqué encore que l'inversion de (I) se réalise dans l'air jusqu'à l'équilibre (soit 15 % d'isomère au platine) en opérant en présence du mélange fluorénone (F) (1/10e de molécule)-fluorénol (F') (1 mol), mais ne se produit encore pas en atmosphère d'azote ; le mélange correspondant benzophénone (B)-benzhydrol (B') a une action similaire.

Des essais effectués avec les corps (I) et (II) ont montré qu'on atteint le même résultat en partant de l'alcool au platine pur ou d'un alcool souillé d'une petite quantité d'isomère.

L'étude de l'inversion du méthyl-2*e*-cyclohexanol-1*a* devait nous fournir la clef de la question ; elle nous a fait employer le produit à 87-88 % couramment obtenu par hydrogénation au platine de la cétone en milieu acétochlorhydrique, alcool que nous dénommerons *ae*87. Dans l'oxygène la réaction de sodation est imperceptible et aucune trace d'isomérisation n'a pu être observée après 90 h de contact ; mais en présence des mélanges FF′ ou BB′, à l'air ou dans l'oxygène, nous avons rencontré l'α-méthylcyclohexanone à côté d'un alcool plus ou moins fortement enrichi en dérivé trans. Ici encore l'épimérisation est impossible en atmosphère d'azote.

Dès lors il fallait conclure que l'α-méthylcyclohexanone surgit au cours de l'épimérisation comme nous avions été conduits à le concevoir (sans preuve expérimentale directe) dans notre première étude concernant l'alcool (I), ([2]).

L'oxygène joue ainsi un rôle fondamental ; mais quels sont ceux de la benzophénone ou du benzhydrol ? Les faits suivants ont été déterminants.

a. Le benzhydrol et la benzophénone peuvent être employés séparément car il s'agit d'un effet inhérent à la benzophénone en laquelle se transforme le benzhydrol. En effet, en traitant ce dernier par le sodium à l'air dans l'éther, nous n'avons trouvé que la benzophénone, tandis que cette dernière par le même traitement, a développé une coloration bleu foncé ([3]), ([4]) et s'est retrouvée intacte. Le processus de transformation du benzhydrol en benzophénone a été démontré par Bacon ([5]) qui l'a rendu ainsi :

$$2\,C_6H_5-CH(ONa)-C_6H_5 \longrightarrow \underbrace{(C_6H_5)_2C\!<\; + \;2\,NaOH}\; + \;\underbrace{(C_6H_5)_2C\!<}$$

$$+\;O_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2C(ONa)_2 + H_2O_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2CO + \underbrace{Na_2O_2} + H_2O$$

$$+ \;\longrightarrow (C_6H_5)_2CO + Na_2O$$

$$\text{dans l'ensemble : } 2\,C_6H_5-CH(ONa)-C_6H_5 + O_2 \longrightarrow 2\,(C_6H_5)_2CO + 2\,NaOH$$

Nous avons noté de notre côté que le benzhydrol est récupéré si l'on opère dans l'azote.

Nos essais définitifs ont accusé les résultats suivants (durée 48 h) :

			Produits finaux.				
Essai.	16,2 g.	Na (at.).	Alcool au Pt (%).	Na inaltéré (at.).	α-méthylcyclohexanone (%).	B (%).	B′ (%).
E...	Benzhydrol B′	5	43	2	11,5	–	100
E′...	Benzophénone B	5	27 et 30	2	18	30	70
		3,25	34	0,4	18	22	78

b. Il a été reconnu que 1 mol de benzophénone réagit avec 2 at. de sodium et que la présence de l'éther est indispensable pour cette action [6], puis que la benzophénone donne d'abord cette coloration bleu foncé que Schlenck et ses collaborateurs [4b] ont considérée comme étant caractéristique d'un dérivé à atome de carbone trivalent $(C_6H_5)_2C—ONa$, substance conduisant ensuite à un dérivé violet rouge $(C_6H_5)_2CNa(ONa)$. Enfin il a été également mis en lumière que l'atome de sodium au carbone de ce dernier corps, présente une réactivité considérablement plus grande que celle de l'atome de sodium à l'oxygène [7].

c. Ce qui précède, ainsi que le fait que l'α-méthylcyclohexanol n'est pas sodé par le sodium, aucune trace d'épimérisation n'étant observée même dans l'oxygène alors que le benzophénone et le benzhydrol donnent un résultat positif, prouvent que l'agent sodant est l'atome de sodium au carbone de la benzophénone disodée. D'ailleurs en travaillant avec le triphénylcarbinol, nous n'avons plus observé la moindre épimérisation, et, semble-t-il, la moindre sodation.

De plus si l'on traite 1 mol de benzhydrol par un seul atome de sodium, puis, après action de ce dernier, par 1 mol d'alcool *ae* 87, il n'y a pas trace d'épimérisation; on n'a pas récupéré de métal et l'on a trouvé 10 % de benzhydrol et 90 % de benzophénone.

d. L'essai E′ nous a conduits à une technique de rendement excellent pour préparer le benzhydrol : il suffit de traiter la benzophénone par le sodium et par le cyclohexanol en présence d'air. Toutefois l'opération ne doit pas durer trop longtemps; au bout de quelques heures le rendement en produit pur est de 80 %, mais si elle se prolonge, on retrouve une quantité importante de benzophénone due évidemment à l'action de l'oxygène de l'air. Ceci permet de comprendre que l'on puisse isoler des mélanges en proportions variables de benzophénone et de benzhydrol pour une technique déterminée. Ceci montre aussi que la sodation de la benzophénone et le transfert de l'atome de sodium fixé au carbone, sont des opérations rapides pendant que l'action de l'oxygène de l'air sur le benzhydrolate est une réaction plus lente.

e. Au cours de l'étude de l'inversion du γ-méthylcyclohexanol au platine (I), nous avions été amenés à envisager le passage par la cétone correspondant à l'alcool en voie d'épimérisation [2], cétone fixant Na^+ et H^-; or nous avons pu mettre cette cétone en évidence dans le cas de l'isomère méthylé en α. Tout ce qui précède nous fait adopter actuellement le mécanisme ci-contre qu'il faudrait vérifier avec $^{18}O_2$ au niveau de l'échange suggéré d'atomes d'oxygène, échange sans lequel on ne peut intercaler l'intervention de l'oxygène tout spécialement au cours de l'inversion de (I) ou de (II) se réalisant sans adjuvant (B ou B′).

D'après ce schéma l'α-méthylcyclohexanone (Z) se trouve ainsi à l'air en présence de benzophénone disodée en cours d'intervention, de benzhydrolate de sodium engendré, et de sodium non encore entré en réaction.

Pour tenter de dégager l'incidence de chacune de ces possibilités d'altération

$$C_6H_5-CHOH-C_6H_5 \xrightarrow[\text{et } b]{ff_a} C_6H_5-CH(ONa)-C_6H_5 \xrightarrow[\text{et } b]{ff_a} C_6H_5-CO-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-CNa(ONa)-C_6H_5$$

$$+ \text{H, OH, } CH_3 \text{ (cyclohexane)} \longrightarrow C_6H_5-CH(ONa)-C_6H_5 + \text{H, ONa}$$

$$H \text{—} O_a^- + Na^+ \xrightarrow{O_b^+-O_c^-} H \text{—} O_a-O_b-O_c^- \longrightarrow H^- + O_a^- - O_b^+ + O_c^-\text{—}C^+ \quad (Z)$$

$$\text{NaO, H, } CH_3 \text{ (cyclohexane)} \xrightarrow{2H_2O} \text{OH, H, } CH_3 \text{ (cyclohexane)} + C_6H_5-CHOH-C_6H_5 + 2\,NaOH$$

de l'α-méthylcyclohexanone, des expériences ont été réalisées. Elles seront détaillées par ailleurs. Nous en déduisons actuellement ce qui suit :

1° Le benzhydrolate de sodium préparé dans l'azote (Na : 3,25 at.) est traité par la cétone à l'air. Les deux sodations apparaissent comme des phénomènes indépendants; celle concernant la cétone est suivie de la réduction de l'α-méthylcyclohexanone à concurrence de 95 % en le seul alcool au sodium. En effet, l'α-méthylcyclohexanone, traitée par le sodium (5 at.) à l'air, conduit, toujours par réaction secondaire, à un alcool ne renfermant que 1 % d'isomère au platine (Rdt 81 %).

2° Le benzhydrolate de sodium (Na : 3,25 at.) en atmosphère d'azote, ne réagit pas sur la cétone à la façon de l'isopropylate d'aluminium, car on ne trouve pas de benzophénone, mais uniquement le benzhydrol, et la cétone est convertie en un alcool contenant 2 % d'isomère au platine, ceci *a priori* par le même processus que dans l'expérience précédente.

3° La benzophénone disodée (Na : 3,25 at.) préparée en atmosphère d'azote, n'agit pas sur l'α-méthylcyclohexanone à l'air; on retrouve cette dernière sans déceler l'un de ses alcools, mais la benzophénone est souillée de benzhydrol.

En dehors du processus ionique de réduction de la cétone, processus envisagé dans le précédent schéma, on ne peut donc retenir que la possibilité de l'action directe du sodium sur la cétone formée.

f. Ajoutons enfin que la benzophénone disodée (Na : 2 at.), préparée dans l'azote, fixe un atome d'oxygène avec décoloration de la solution bleu foncé, et l'on trouve la benzophénone.

En conclusion nous attirerons l'attention sur le point suivant. Il faut admettre plusieurs types de mécanismes d'inversion d'alcoylcyclohexanols : 1° action du sodium à chaud dans l'azote ou à l'air (réaction classique); 2° action du sodium à froid dans l'air ou dans l'oxygène au sein de l'éther [2]; 3° même opération en présence d'adjuvants tels que la benzophénone ou le benzhydrol; 4° transformation du type : diméthyl-2*a*.6*e*-cyclohexanol-1 → diméthyl-2*e*.6*e*-cyclohexanol-1*e*. La présente Note concerne donc le troisième cas.

Ces expériences se poursuivent dans différentes directions.

(*) Séance du 7 octobre 1957.

(1) R. Cornubert et H. Lemoine, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 44.

(2) R. Cornubert et W. Kondrachoff, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse). Nancy, séances des 9 mai et 27 juin 1957.

(3) Beckmann et Paul, *Lieb. Ann.*, 266, 1891, p. 1.

(4) (*a*) Schlenck et Thal, *Ber. d. chem. Ges.*, 46, 1913, p. 284; (*b*) Schlenck et coll., *Ber. d. chem. Ges.*, 47, 1914, p. 473.

(5) Bacon, *Amer. Chem. J.*, 33, 1905, p. 68.

(6) Tingle et Gorsline, *J. Amer. Chem. Soc.*, 30, 1908, p. 1874.

(7) Schlenck et Weickel, *Ber. d. chem. Ges.*, 44, 1911, p. 1182; Wooster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 1388.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle synthèse de carbures aromatiques tétracycliques.* Note (*) de MM. **Max Mousseron**, **Henri Christol** et **Robert Sallé**.

Au cours de la dialcoylation de cétones éthyléniques tricycliques par le dibromo-1.4 butane, on observe parfois une migration de la double liaison permettant la fixation d'un cycle spiro en α de la fonction cétonique. Les alcools correspondants, déshydratés et déshydrogénés, conduisent, par transposition, à des carbures aromatiques tétracycliques.

Nous avons précédemment montré que la déshydratation des polyméthylène-2.2 tétralols-1 conduit, par transposition, à des carbures tricycliques (1). Cette étude des transpositions du type rétropinacolique a été étendue à certains alcools tricycliques.

L'hexahydro-1.2.3.4.9.10.11 phénanthrénone-3 (I) a été préparée par condensation de la méthylvinylcétone sur le dérivé hydroxyméthylénique de la tétralone-1 avec un rendement de 75 %. $É_1$ 155-160°, F 103° (alcool); λ_{alc}^{max} 210, 228, 234 et 300 mμ ; log ε 4,00, 3,94, 3,83 et 4,295 respectivement. DNP F 186° (benzène) (calculé %, N 14,8; trouvé %, 14,8). Par dialcoylation avec le dibromo-1.4 butane, en présence de tertiobutylate de potassium selon la méthode déjà décrite (2), la cétone (I) conduit à la tétraméthylène-4.4 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrénone-3 (II) avec un rendement de 80 %. F 130-132° (benzène-éther de pétrole) (calculé %, C 85,7; H 7,95; trouvé %, C 85,65; H 7,95); λ_{alc}^{max} 209, 219, (225), 264 et 269 mμ; log ε 4,225, 4,175, (4,03), 4,01 et 4,005 respectivement. DNP F 222-223° (benzène) (calculé %, N 12,95; trouvé %, 12,9). L'identification de la cétone (II) est réalisée, tout d'abord, par l'étude de son spectre d'absorption. On observe en effet un spectre totalement différent de celui de la cétone (I) et ne présentant pas la conjugaison de la double liaison avec la fonction cétonique. Seule apparaît la bande styryle. Il faut donc en conclure que la double liaison a migré en 11-12 au cours de cette réaction. La série de réactions suivante apporte une nouvelle preuve en faveur de la structure de la cétone (II). Après réduction par l'hydrure

d'aluminium et de lithium, l'alcool correspondant est déshydraté par le bisulfate de potassium et, par transposition, on obtient, avec un rendement de 90 %, le carbure (III) λ_{alc}^{max} 230 et 272 mμ; log ε 4,50 et 3,92 respectivement. Une déshydrogénation au moyen du palladium sur charbon conduit quantitativement au benzo-3.4 phénanthrène (IV). F 68° [3] (calculé %, C 94,75; H 5,25; trouvé %, C 94,85; H 5,2); λ_{alc}^{max} 217, 229, 243, 281, (295), 302, 314, 326, 353 et 371 mμ; log ε 4,73, 4,52, 4,475, 4,74, 4,86, (4,10), 4,045, 4,01, 3,65, 2,55 et 2,30 respectivement. Picrate F 125-126° (alcool) [3] cristallisant en aiguilles rouges.

La formation de benzo-3.4 phénanthrène prouve donc que la dialcoylation de la cétone (I) s'opère bien en position 4, sur la double liaison, qui migre tout en restant conjuguée avec le noyau benzénique. Par ailleurs, les excellents rendements obtenus au cours de ces réactions permettent une obtention aisée du benzo-3.4 phénanthrène.

Cette méthode de synthèse a été appliquée à l'indanone-1. Une réaction de Michaël avec la méthylvinylcétone conduit à la cétone (V) déjà obtenue [4] et la même série de réactions permet d'atteindre le benzo-3.4 fluorène (VI) F 124-125° (alcool), picrate F 130° (alcool) [5].

Enfin, sur la tétralone-2, nous avons réalisé une condensation de Michaël avec la méthylvinylcétone. A une solution de 20 g de tétralone-2

dans 100 cm³ d'alcool absolu, on ajoute simultanément à température ambiante une solution de 1 g de potasse dans 50 cm³ d'alcool absolu et une solution de 7 g de méthylvinylcétone dans 50 cm³ d'alcool absolu. On porte 30 mn à reflux, reprend par l'eau et extrait. Par distillation, on isole, avec un rendement de 60 %, un produit (VII) $É_1$ 160° qui cristallise immédiatement, F 67° (éther de pétrole) (calculé %, C 84,85; H 7,05; trouvé %, C 85,0; H 7,05). Le spectre ultraviolet montre qu'on a affaire à une cétone qui n'est pas α-éthylénique, λ_{alc}^{max} 213, 218, 225, 263 et (268) mμ; log ε 4,285, 4,30, 4,175, 4,05 et (4,04) respectivement. L'analogie étroite de ce spectre avec ceux des cétones (II) et (VIII) montre que le composé (VII) est l'hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrénone-2. On connaît de nombreux exemples où la réaction de Michaël conduit à un mélange de deux cétones isomères, mais il est rare de rencontrer un cas où le seul produit obtenu est le composé β-éthylénique. Dans le cas présent, il faut y voir l'influence du noyau aromatique qui confère une stabilité plus grande au composé possédant la double liaison en conjugaison avec ce noyau.

=O

=O (VII) → =O (VIII) →

La dialcoylation de la cétone (VII) au moyen du dibromo-1.4 butane s'opère avec un rendement de 80 % et conduit à la tétraméthylène-1.1 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrénone-2, F 98° (alcool) (calculé %, C 85,7; H 7,95; trouvé %, C 85,6; H 8,0); λ_{alc}^{max} 213, 219, 226, 264 et (268) mμ; log ε 4,24, 4,265, 4,155, 4,105 et (4,10) respectivement. DNP F 189° (benzène-alcool) (calculé %, N 12,95; trouvé % 12,85). Après réduction par l'hydrure d'aluminium et de lithium, déshydratation par le bisulfate de potassium (Rdt 80 %) et déshydrogénation par palladium sur charbon, on obtient le chrysène F 248-250° (benzène) [6].

(*) Séance du 14 octobre 1957.

(1) M. Mousseron, R. Jacquier et H. Christol, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1532.

(2) M. Mousseron, R. Jacquier et H. Christol, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1805; *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 346.

(3) J. W. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2528.

(4) E. Bergmann, R. Ikan et H. Weiler-Feilchenfeld, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 290.

(5) J. W. Cook et coll., *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1319.

(6) E. Buchta et H. Ziener, *Ann. Chem.*, 601, 1956, p. 155.

M. **Robert Courrier** dépose sur le Bureau l'Ouvrage intitulé : *William Harvey, sa vie et son temps, ses découvertes, sa méthode*, par Louis Chauvois.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée du **Colloque international de Mammalogie** qui se tiendra au Muséum national d'histoire naturelle du 23 au 26 octobre 1957.

M. **Léon Moret** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Membres non résidants, par le décès de M. *Luc Picart*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Réaumur und die Bienenphysik*, von A. Büdel;
2° *Journal of experimental medical sciences*. Vol. I, n° 1.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équations laplaciennes et transformation de Laplace*. Note de M. **Aurel Wintner**, présentée par M. Henri Villat.

Sur la demi-droite ouverte $(0, \infty)$ de la variable positive r, considérons une fonction $f(r)$ possédant des dérivées $Df(r)$, $D^2f(r)$, ... d'ordre quelconque, et supposons qu'on ait

$$(1) \qquad (-1)^k D^k f(r) \geqq 0 \qquad (k=0, 1, \ldots; 0<r<\infty).$$

Selon un théorème bien connu de Hausdorff et de Serge Bernstein, cette classe de fonctions f est caractérisée par l'existence de fonctions $\mu=\mu_f$, non décroissantes sur la demi-droite $0 \leqq s < \infty$, telles qu'on peut représenter la fonction $f(r)$ par l'intégrale

$$(2) \qquad \int_0^\infty e^{-rs}\, d\mu(s) \qquad (d\mu(s) \geqq 0),$$

intégrale de Laplace-Stieltjes convergente sur la demi-droite ouverte $(0, \infty)$. Nous allons utiliser le fait évident, que la condition (1) est satisfaite pour $f=f_1+f_2$ et pour $f=f_1 f_2$ si elle est satisfaite pour $f=f_1, f_2$ (c'est la composition $\mu=\mu_1 \star \mu_2$ de Volterra-Stieltjes, qui correspond au produit $f=f_1 f_2$).

Posons $r=(x^2+y^2+z^2)^{1/2}$. La solution fondamentale $u(r)=r^{-1}$ de l'équation de Laplace $\Delta u=0$ est une fonction (2), parce qu'on peut choisir $\mu(s)=s$. Si λ

est une constante positive, la solution correspondant à l'équation $\Delta u - \lambda^2 u = 0$ est le produit $u(r) = e^{-\lambda r} r^{-1}$, fonction qui peut s'écrire aussi sous la forme (2), parce que le facteur $e^{-\lambda r}$ s'écrit sous la forme (2) : $\mu(s) = \operatorname{sgn}(s - \lambda)$. Nous rendons compte de ces deux faits élémentaires, apparemment isolés, par un théorème général.

Nous allons remplacer l'équation $\Delta u - \lambda^2 u = 0$, ou son cas limite $\Delta u = 0$, par l'équation

$$\Delta u - f(r) u = 0, \tag{3}$$

où $f(r)$ est une fonction quelconque satisfaisant à la condition (1), et nous montrerons qu'il y a sur la demi-droite $(0, \infty)$ une fonction positive $v = v(r) = v_f(r)$, déterminée d'une manière unique (à un facteur constant positif près), qui est une intégrale de Laplace-Stieltjes (2) et telle que le produit

$$u(r) = v(r) r^{-1} \qquad (0 < r < \infty) \tag{4}$$

est une solution de l'équation (3). Comme corollaire, la solution (4) elle-même doit posséder une représentation de la forme (2).

Si une solution $u = u(x, y, z)$ de l'équation (3) est fonction de r seulement, l'équation aux dérivées partielles (3) se réduit à l'équation différentielle ordinaire

$$D^2 u + 2 r^{-1} D u - f(r) u = 0. \tag{5}$$

$(D = d/dr)$. La dérivée du premier ordre peut être éliminée si l'on remplace la fonction u par la fonction v définie par la relation (4). L'équation (5) s'écrit alors sous la forme

$$D^2 v - f(r) v = 0. \tag{6}$$

Si $f(r)$ est une fonction quelconque continue et non négative sur la demi-droite ouverte $(0, \infty)$, il suit facilement d'un théorème d'A. Kneser [1] (qui considérait la demi-droite fermée) que l'équation (6) a une solution $v(r)$ positive et non décroissante sur la demi-droite $(0, \infty)$. Puisque l'inégalité

$$(-1)^n D^n v(r) \geqq 0 \tag{7}$$

est vérifiée pour $n = 0$ et pour $n = 1$, elle l'est aussi pour $n = 2$, car nous avons supposé $f(r)$ non négative dans l'équation (6).

Supposons maintenant que l'inégalité (1) soit vérifiée non seulement pour $k = 0$, mais pour chaque k. On peut conclure [2], par une application inductive des opérations D, D^2, ... sur l'identité (6) en r, que l'inégalité (7) est vérifiée pour chaque n. Par conséquent, l'existence d'une représentation (2) pour la fonction $v(r)$ sur la demi-droite $(0, \infty)$ est assurée par le théorème de Hausdorff-Bernstein. L'unicité de la solution (2) de l'équation (6) est une conséquence immédiate de la constance du déterminant Wronskien de deux solutions quelconques $v = v_1(r)$, $v = v_2(r)$.

On peut généraliser le résultat précédent de la manière suivante :

Soit $f(r)$ une fonction vérifiant la condition (1), *et désignons par* $Y_m(\theta, \varphi)$ *une fonction sphérique d'ordre* $m(\geq 0)$. *Alors l'équation différentielle* (3) *possède une solution* $u(x, y, z) = u(r)$ *de la forme*

$$(8) \qquad u(r) = u_m(r)\, Y_m(\theta, \varphi), \qquad u_m(r) = v_m(r)\, r^{-1},$$

dans laquelle la fonction $v_m(r)$ (> 0) *est une intégrale de Laplace-Stieltjes* (2), *convergente sur la demi-droite* $(0, \infty)$. *En corollaire il s'ensuit que le facteur* $u_m(r)$ *de la fonction* $Y_m(\theta, \varphi)$ *elle-même a une représentation* (2). *La fonction* $v_m(r)$ *est indépendante du choix particulier des* $2m+1$ *constantes arbitraires du polynome* $Y_m(\alpha, \beta, \gamma) = Y_m(\theta, \varphi)$, *la fonction* $v_m(r)$ *étant déterminée (à un facteur positif près) par le degré* m *du polynome* Y_m *et par le coefficient* $f(r)$ *de l'équation différentielle* (3).

Les fonctions $Y_0(\theta, \varphi)$ étant constantes, ce théorème se réduit au théorème précédent si $m = 0$. Mais on peut réduire le cas général à ce cas particulier. En effet, si l'on utilise l'équation aux dérivées partielles classiques des fonctions $Y_m(\theta, \varphi)$ de Laplace, on voit facilement que les substitutions (8) réduisent l'équation (3) pour la fonction $u(x, y, z) = u(r)$ aux équations différentielles ordinaires (5), (6) pour les fonctions $u(r) = u_m(r)$, $v(r) = v_m(r)$ si le coefficient $f(r)$ de l'équation (3) est remplacé par la fonction

$$(9) \qquad f_m(r) = f(r) + (m+1)\, m r^{-2}.$$

Ainsi il est suffisant de montrer que la condition (1) est vérifiée pour la fonction $f_m(r)$ si elle est vérifiée pour la fonction donnée $f(r)$. Mais c'est évident d'après la définition (9), puisque $(m+1)m$ est une constante non négative et que la condition (1) est vérifiée par la fonction $f(r) = r^{-2}$.

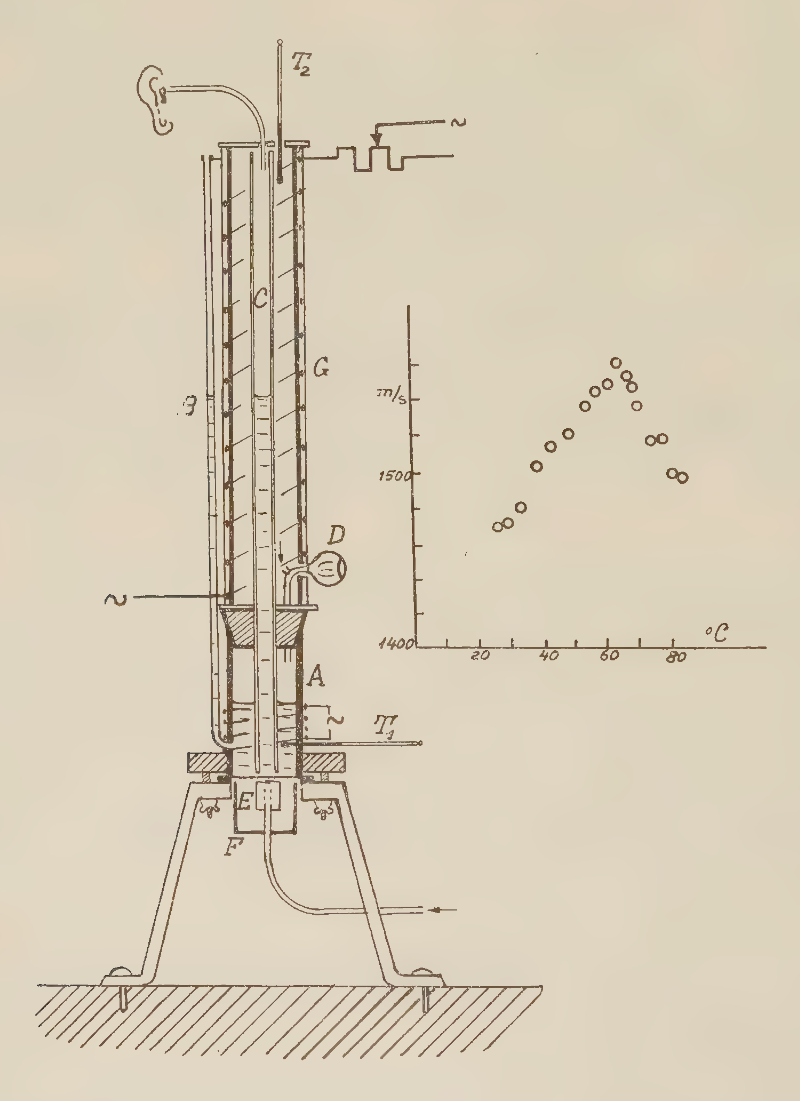
(1) E. Borel, *Leçons sur les séries divergentes*, Paris, 1901, p. 46-52.

(2) A. Wintner, *Amer. J. Math.*, 69, 1947, p. 87-98.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur la variation avec la température de la vitesse du son dans l'eau.* Note (*) de M. **Constantin Sălceanu**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On sait que la variation avec la température de la vitesse du son dans l'eau est discutable, en se référant à la valeur maxima de cette vitesse. Bungetzianu, l'auteur d'une méthode de résonance (1) pour mesurer la vitesse du son dans les liquides, calcule un maximum vers 57° C. D'autre part, Dörsing, en utilisant les figures de Kundt, trouve ce maximum vers 70° C (2).

Nous avons adapté la méthode de Bungetzianu, pour pouvoir mesurer le maximum de cette vitesse, aux conditions demandées par la nature des mesures. Puisque la description de notre dispositif est donnée antérieurement dans les pages des *Comptes rendus* [3], nous nous bornerons à esquisser seulement les modifications apportées à ce dispositif expérimental, pour le but envisagé. Conformément au schéma suivant, le vase A, en laiton,



qui contient le liquide à étudier, chauffé électriquement et isolé thermiquement par des garnitures en bois, est percé à la base en deux lieux : d'un côté où est fixé le thermomètre T_1 et du côté opposé, où est relié un tube capillaire, B, servant comme indicateur de niveau du liquide à étudier, qui se trouve dans le tube en verre, C. Celui-ci est entouré, à une certaine distance, d'un autre four électrique, G, le chauffage de l'air inté-

rieur étant accusé par le thermomètre T_2. De cette manière, la poire en caoutchouc D, refoule toujours de l'air chaud sur le liquide à étudier dans la chambre A.

La lame vibrante montée sur un cube en bois, E, est entourée d'une chambre de résonance en bois, F, qui a la propriété de renforcer les sons propres du liquide à l'état de résonance et d'amoindrir les sons propres de l'air dans le tube de résonance, C.

La manière dont nous avons travaillé est la suivante : On chauffe d'abord le liquide en A, jusqu'à une température donnée, puis on chauffe le four G jusqu'à une température semblable. On coupe le courant des deux côtés et l'on transporte le liquide dans le tube C, en haut et en bas, en actionnant sur la poire D, jusqu'à ce que le thermomètre T_1 reste fixe pour tout ce parcours. On arrive à un bon résultat, en pratiquant un bon calorifugeage à la partie inférieure de l'appareil. Nos mesures sont étendues jusqu'à la température de 81° C.

La formule de Bungetzianu, qui donne la vitesse du son dans le milieu indéfini, est la suivante :

$$V = 2yN\sqrt{1 + a\left(1 + \frac{b}{z}\right)},$$

où y est la distance entre deux maxima de résonance du liquide, distance lue avec une erreur de 1 mm sur le tube capillaire, B. N, est le nombre de vibrations par seconde de la lame vibrante, E, déterminé par la méthode des battements. On a trouvé N = 1315 vibrations par seconde (approché de Mi_5).

Dans l'expression du radical figurent les constantes géométriques et physiques du tube en verre C, ainsi que le coefficient de compressibilité, μ, du liquide employé. Dans l'intervalle des températures étudiées (environ 60°) l'expression du radical reste constante, dans les limites des erreurs d'expérience, dans notre cas 1,082.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

t (°C).	y (mm).	V (m/s).	t (°C).	y (mm).	V (m/s).
27	515	1465	62	548	1560
30	516	1467	64	547	1556
33	519	1477	65	545	1550
40	529	1505	68	539	1532
44	533	1518	72	530	1508
50	535	1522	74	530	1508
54	540	1537	78	524	1491
58	544	1548	81	523	1489
61	545	1550			

Le diagramme tracé d'après ces résultats montre *un maximum pour la vitesse du son dans l'eau, vers la température de* 62° C. Il dépasse d'en-

viron 10 degrés le minimum obtenu pour le coefficient de compressibilité du liquide étudié.

(*) Séance du 7 octobre 1957.

(1) BUNGETZIANU, *Résonance des liquides. Vitesse du son dans les liquides*, Bucarest, 1914.

(2) DÖRSING, *Recueil de Constantes physiques*, Paris, 1913, p. 122.

(3) SĂLCEANU, *Comptes rendus*, **205**, 1937, p. 1319; **206**, 1938, p. 329 et 502; **207**, 1938, p. 1184 et **241**, 1955, p. 1032.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Réflexions sur l'aptitude à l'emboutissage des tôles minces.* Note (*) de M. **JOSEPH GUYOT**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Les essais habituellement pratiqués, en vue d'indiquer l'aptitude d'une tôle à l'emboutissage, reposent à peu près tous sur une mesure des possibilités d'allongement du métal, soit dans une seule direction, soit dans toutes les directions. On s'étonne communément de ce que ce genre d'essai ne permette pas une prévision absolument valable pour tous les emboutissages industriels et il est reconnu qu'aucun de ces essais isolément ne définit une aptitude complète à tous les genres d'emboutissage.

Il faut, pour mieux comprendre, analyser la façon dont travaille le métal en cours d'emboutissage :

En gros, on emboutit une feuille de métal en la serrant sur son pourtour et en la forçant avec un poinçon contre une matrice. Mais il y a deux façons principales de concevoir cette opération : ou bien on peut serrer *très fort* le presse-flan *avec le souci d'empêcher tout glissement.* Le centre de la feuille se déformera alors seul en s'allongeant et s'amincissant : la pièce ne sera formée que par le métal hors serre-flan. C'est généralement l'idée qu'on paraît se faire tacitement de l'emboutissage dans les essais les plus usuels. Mais on peut, au contraire, travailler avec un serre-flan très peu serré : il permet le glissement du métal qui vient alimenter la pièce à mesure de sa formation. La couronne prise sous serre-flan se resserre, appelée par le métal de la région centrale, subit un véritable tréfilage, c'est-à-dire subit une contraction, tend à s'épaissir et à y échapper en se plissant. C'est un phénomène de rétreint dont personne ne semble s'être beaucoup occupé dans les essais de contrôle.

Il apparaît en fait que si l'emboutissage fait rarement appel à une de ces deux solutions extrêmes, du moins repose-t-il pour chaque pièce et pour chaque outillage sur un certain dosage de ces deux phénomènes : dans l'un le métal est étiré en tous sens (plus ou moins), dans l'autre il est tendu dans une direction et *comprimé* dans l'autre. Ce sont là les deux *composantes* à considérer. Dans la pratique, il s'avère que selon

chaque cas d'espèce, c'est l'une ou l'autre de ces deux composantes qui est *dominante*, c'est-à-dire qu'elle risque d'amener la rupture (ou la striction) si elle est insuffisante.

La manière logique de rechercher l'aptitude à l'emboutissage d'une tôle est donc de fixer par un essai ses possibilités devant la composante extension et *par un autre essai* ses possibilités devant la composante rétreint.

La manière logique d'adapter ces essais à l'emboutissage d'une pièce déterminée est de rechercher quel est l'essai dominant à prévoir selon que la pièce risque de casser par extension insuffisante ou par résistance de rétreint.

L'expérience l'enseigne vite car dans chaque cas d'espèce, hors des défauts accidentels, la rupture prématurée est systématiquement toujours au même endroit.

Dès lors, si l'on dispose de nombreux essais presque tous valables pour juger de l'extension possible du métal (et il faut alors, pour ne pas mêler les deux composantes, travailler en serre-flan bloqué), il convient de rechercher un essai de rétreint.

Si l'on découpe par la pensée des lanières de métal entre deux méridiens voisins de la pièce à emboutir, on voit que la partie qui glissera sous serre-flan est une sorte de trapèze curviligne dont la grande base est appelée à se rétreindre jusqu'au voisinage de la petite base. Il n'y a pas de frottement latéral (*fig.* 1).

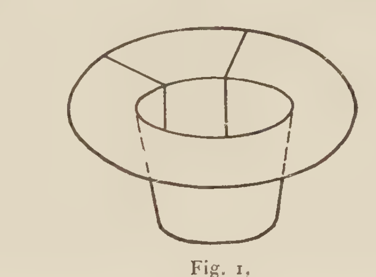


Fig. 1.

Nous avons ainsi construit une filière glissante (*fig.* 2) où nous essayons des barrettes de tôles avec des têtes trapézoïdales de diverses largeurs, jusqu'au point critique où l'on passe de barrettes qui se tréfilent à des barrettes qui se bloquent sous l'effort de traction. Cette limite définit le rapport $\rho = P/p$ du périmètre maximum admissible pour un flan qui doit passer dans une filière p.

Cet essai est intéressant à ce titre qu'il donne un nombre directement utilisable par l'emboutisseur, mais il est long et minutieux.

On réalise, dans une autre variante d'essai, un tréfilage sur filière « roulante » qui est, en fait, un laminage de la tête trapézoïdale. Cela permet d'obtenir dans un seul essai un repère de l'aptitude au rétreint

permettant un classement de qualité (*fig.* 3), par la mesure de l, largeur limite atteinte à l'épaulement au moment de la rupture (ou pour telle valeur de traction arbitrairement choisie).

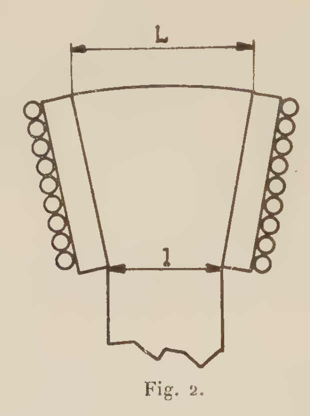


Fig. 2.

Ces essais de rétreint sont destinés à juger du comportement du métal à emboutir quand la composante dominante de la pièce à réaliser est le rétreint : c'est le cas par exemple pour des douilles de cartouches.

Les essais en question ont été imaginés pour compléter la notion d'aptitude à l'emboutissage que les essais procédant par extension ne représentaient qu'incomplètement.

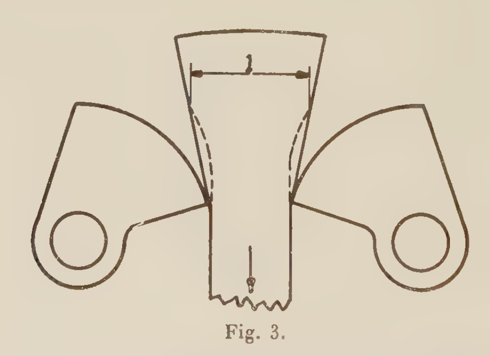


Fig. 3.

L'essai sur acier inoxydable révèle bien dans certains cas que les essais en extension peuvent être très supérieurs à ceux des extra-doux alors qu'au rétreint ils se placent en dessous dans certains cas. Il s'agit donc bien d'une mesure distincte.

Notre objectif n'a pas été seulement de construire un dispositif d'essai en rétreint mais de montrer qu'une opération d'emboutissage doit être analysée en ses composantes et que l'essai à choisir est celui qui correspond à la composante *dominante*.

(*) Séance du 14 octobre 1957.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Compléments sur le calcul approché au troisième ordre d'un clapotis parfait monochromatique.* Note de MM. **Claude Carry** et **Gabriel Chabert d'Hières**, présentée par M. Henri Villat.

L'un de nous a publié [*cf.* (1) et (2)] la formule, exacte au troisième ordre près par rapport à la cambrure, de l'équation de la surface libre du clapotis parfait et la correction correspondante pour la formule d'Airy. L'objet de cette Note est de compléter les résultats précédents (au même ordre d'approximation) par les formules des déplacements des molécules fluides dans la masse du liquide, et par celle de la pression.

1. *a. Déplacements.* — Le point moyen (x_0, y_0) de la molécule (x, y) étant défini aux transformations du groupe (G) près [*cf.* (1)] les formules du déplacement s'écrivent pour les trois premiers ordres :

$$X_1 = -\frac{2}{\operatorname{sh}\mu h}\operatorname{ch}\mu(h-y_0)\sin\mu x_0\sin\nu t,$$

$$Y_1 = -\frac{2}{\operatorname{sh}\mu h}\operatorname{sh}\mu(h-y_0)\cos\mu x_0\sin\nu t,$$

$$X_2 = \frac{\mu}{2\operatorname{sh}^2\mu h}\left\{\left[1+\frac{\theta^2-1}{2\theta^2}\operatorname{ch}2\mu(h-y_0)\right] + \left[\frac{3}{2}(\theta^2-1)\operatorname{ch}2\mu(h-y_0)-1\right]\cos 2\nu t\right\}\sin 2\mu x_0,$$

$$Y_2 = \frac{\mu}{2\operatorname{sh}^2\mu h}\left\{\left[\frac{\theta^2-1}{2\theta^2}\cos 2\mu x_0 - 1\right] + \left[\frac{3}{2}(\theta^2-1)\cos 2\mu x_0 + 1\right]\cos 2\nu t\right\}\operatorname{sh}2\mu(h-y_0),$$

$$X_3 = \beta_{1,1}\sin\nu t\sin\mu x_0 + \beta_{1,3}\sin\nu t\sin 3\mu x_0 + \beta_{3,1}\sin 3\nu t\sin\mu x_0 + \beta_{3,3}\sin 3\nu t\sin 3\mu x_0,$$

$$Y_3 = \delta_{1,1}\sin\nu t\cos\mu x_0 + \delta_{1,3}\sin\nu t\cos 3\mu x_0 + \delta_{3,1}\sin 3\nu t\cos\mu x_0 + \delta_{3,3}\sin 3\nu t\cos 3\mu x_0,$$

avec

$$\beta_{1,1} = \frac{\mu^2}{8\operatorname{sh}^3\mu h}\left[\frac{2}{\theta^2-1}(6\theta^4-\theta^2-6)\operatorname{ch}\mu(h-y_0) - \frac{1}{\theta^2}(15\theta^4-13\theta^2-2)\operatorname{ch}3\mu(h-y_0)\right],$$

$$\beta_{1,3} = \frac{\mu^2}{8\operatorname{sh}^3\mu h}\left[\frac{1}{\theta^2}(9\theta^4-15\theta^2+2)\operatorname{ch}\mu(h-y_0) - \frac{3}{4\theta^2}(3\theta^6-5\theta^2+2)\operatorname{ch}3\mu(h-y_0)\right],$$

$$\beta_{3,1} = -\frac{\mu^2}{8\operatorname{sh}^3\mu h}\left[\frac{1}{12(\theta^2-1)}(9\theta^4+78\theta^2-47)\operatorname{ch}\mu(h-y_0) - 3(\theta^2-1)\operatorname{ch}3\mu(h-y_0)\right],$$

$$\beta_{3,3} = -\frac{\mu^2}{8\operatorname{sh}^3\mu h}\left[\frac{1}{3}(15\theta^2-19)\operatorname{ch}\mu(h-y_0) - \frac{1}{4}(\theta^2-1)(9\theta^2-13)\operatorname{ch}3\mu(h-y_0)\right],$$

$$\delta_{1,1} = \frac{\mu^2}{8\operatorname{sh}^3\mu h}\left[\frac{2}{\theta^2-1}(6\theta^4-\theta^2-6)\operatorname{sh}\mu(h-y_0) - \frac{1}{\theta^2}(9\theta^4-7\theta^2+2)\operatorname{sh}3\mu(h-y_0)\right],$$

$$\delta_{1,3} = \frac{\mu^2}{8\operatorname{sh}^3\mu h}\left[\frac{1}{\theta^2}(15\theta^4-13\theta^2-2)\operatorname{sh}\mu(h-y_0) - \frac{3}{4\theta^4}(3\theta^6-5\theta^2+2)\operatorname{sh}3\mu(h-y_0)\right],$$

$$\delta_{3,1} = -\frac{\mu^2}{8\operatorname{sh}^3\mu h}\left[\frac{1}{12(\theta^2-1)}(9\theta^4+78\theta^2-47)\operatorname{sh}\mu(h-y_0) - \frac{1}{3}(15\theta^2-11)\operatorname{sh}3\mu(h-y_0)\right],$$

$$\delta_{3,3} = -\frac{\mu^2}{8\operatorname{sh}^3\mu h}\left[3(\theta^2-1)\operatorname{sh}\mu(h-y_0) - \frac{1}{4}(\theta^2-1)(9\theta^2-13)\operatorname{sh}3\mu(h-y_0)\right].$$

On a pu condenser les résultats en remplaçant dans X_1 et Y_1, μ_0 par l'expression de μ exacte au deuxième ordre près en A [*cf.* formule (7) de (²)].

b. Pression. — En vue des applications, la pression a été calculée, au troisième ordre près, en variables d'Euler. Si l'on pose

$$\frac{1}{\rho} p(x, y) = gy + A p_1(x, y) + A^2 p_2(x, y) + A^3 p_3(x, y),$$

ρ étant la masse spécifique du liquide, on a

$$p_1 = \frac{2\nu^2}{\mu \operatorname{sh} \mu h} \operatorname{ch} \mu(h-y) \cos \mu x \sin \nu t,$$

$$p_2 = \frac{\nu^2}{2 \operatorname{sh}^2 \mu h} \Big\{ [\cos 2\mu x - \operatorname{ch} 2\mu(h-y)](1 + \cos 2\nu t) - \frac{3 \operatorname{ch} 2\mu(h-y)}{\operatorname{sh}^2 \mu h} \cos 2\mu x \cos 2\nu t + (2 \operatorname{ch} 2\mu h - 1) \cos 2\nu t + 1 \Big\},$$

$$\begin{aligned} p_3 = \frac{\mu \nu^2}{4 \operatorname{sh}^5 \mu h} \Big\{ & 3[\operatorname{ch} \mu(h-y) \cos 3\mu x - \operatorname{ch} 3\mu(h-y) \cos \mu x](\sin \nu t + \sin 3\nu t) \\ & + \Big| (\operatorname{ch}^4 \mu h - 11 \operatorname{ch}^2 \mu h + 4) \operatorname{ch} \mu(h-y) \cos \mu x \\ & \qquad + \frac{4 \operatorname{ch}^4 \mu h + \operatorname{ch}^2 \mu h - 2}{8 \operatorname{ch}^4 \mu h} \operatorname{ch} 3\mu(h-y) \cos 3\mu x \Big| \sin \nu t \\ & + \frac{3}{8} \Big[(40 \operatorname{ch}^4 \mu h - 31) \operatorname{ch} \mu(h-y) \cos \mu x \\ & \qquad + \frac{4 \operatorname{ch}^2 \mu h - 13}{\operatorname{sh}^2 \mu h} \operatorname{ch} 3\mu(h-y) \cos 3\mu x \Big] \sin 3\nu t \Big\} \end{aligned}$$

2. Mesures expérimentales. — Elles portent sur la forme de la surface libre et sur la pression; l'influence des termes d'ordre 3 semble non négligeable, notamment pour p_3; le contrôle quantitatif est en cours; il exige la mise au point des appareils de mesure actuellement disponibles.

3. Les formules (7), (8) et (9) de (²), rectifiées, s'écrivent comme il suit; en posant $\theta_0 = \coth \mu_0 h$, on a

$$(7) \quad \lambda = \lambda_0 \left[1 - \frac{A^2 \mu_0^2}{8\theta_0} \frac{-9\theta_0^6 + 12\theta_0^4 + 3\theta_0^2 + 2}{\theta_0 + \mu_0 h(\theta_0^2 - 1)} \right],$$

$$(8) \quad y = -2A \cos \mu x \sin \nu t + \frac{\mu A^2}{2\theta} [-(\theta^2 + 1) \cos 2\mu x + \theta^2(3\theta^2 - 1) \cos 2\mu x \cos 2\nu t] + A^3 [S(\theta) \cos 3\mu x \cos \nu t + V(\theta) \cos \mu x \sin 3\nu t + W(\theta) \cos 3\mu x \sin 3\nu t],$$

avec

$$S(\theta) = -\frac{3\mu^2}{32\theta^4}(9\theta^8 + 27\theta^6 - 15\theta^4 + \theta^2 + 2),$$

$$V(\theta) = -\frac{\mu^2}{32}(3\theta^4 + 18\theta^2 - 5),$$

$$W(\theta) = \frac{3\mu^2}{32}(3\theta^4 + 1)(3\theta^2 - 1).$$

4. L'ensemble de nos résultats vaut pour le cas de la profondeur infinie ($h = \infty$), déjà traité dans (³), jusqu'au sixième ordre d'approximation par une méthode très différente de la nôtre.

(1) G. CHABERT D'HIÈRES, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2474.

(2) G. CHABERT D'HIÈRES, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2573.

(3) W. G. PENNEY et H. G. PRICE, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 244, série A, 1951-1952, p. 254-284.

(4) JA. I. SEKERZ-ZENKOVIC, *Isvestia de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., Série géographie géophysique*, 15, 1951, p. 57-73.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur les mouvements d'un fluide compressible doué de conductivité électrique*. Note (*) de M. **HENRI CABANNES**, présentée par M. Joseph Pérès.

On établit les équations générales de la dynamique d'un fluide compressible doué de conductivité électrique ; on étudie la propagation des ondes sonores et des ondes de choc; ces dernières apparaissent seulement dans les deux cas extrêmes d'une conductivité électrique nulle (cas de l'aérodynamique classique) ou d'une conductivité électrique infinie (cas des conducteurs parfaits).

1. Nous considérons un fluide compressible en mouvement; la viscosité et la conductivité thermique sont négligées, tandis que la conductivité électrique est prise en considération. Nous désignons par $\vec{E}$ le champ électrique, par $\vec{H}$ le champ magnétique, par $\vec{V}$ la vitesse du fluide, par p, T et ρ la pression, la température absolue, et la masse spécifique. Les variables sont le temps t et les coordonnées cartésiennes x, y, z. Nous supposerons constantes : la perméabilité magnétique μ, la conductivité électrique σ, les chaleurs spécifiques c_p à pression constante et c_v à volume constant. Nous posons $c_p = \gamma c_v = R + c_v$. Le gaz obéit à la loi des gaz parfaits : $p = R\rho T$. Toutes les molécules gazeuses étant supposées chargées électriquement, le fluide est parcouru par un courant électrique de densité $\vec{J} = \sigma(\vec{E} + \vec{V} \times \mu\vec{H})$.

Les formules (1) et (2) traduisent respectivement les lois de Faraday et d'Ampère; les intégrales simples sont étendues à une courbe fermée d'élément linéaire $\vec{dl}$ et les intégrales doubles à une portion de surface de normale unitaire $\vec{n}$ et s'appuyant sur la courbe précédente

$$\int \vec{E}\,\vec{dl} = -\iint \vec{n}\,\frac{\partial \mu\vec{H}}{\partial t}\,ds. \tag{1}$$

$$\int \vec{H}\,\vec{dl} = 4\pi \iint \vec{n}\,.\,\vec{J}\,ds. \tag{2}$$

Les formules (3), (4) et (5) traduisent respectivement l'équation de la dynamique, les principes de conservation de la masse et de l'énergie. Les intégrales triples sont étendues à un volume variable constamment formé des mêmes molécules, les intégrales doubles sont étendues à la surface de ce

volume ; cette surface, de normale extérieure unitaire $\vec{n}$, est supposée également toujours formée des mêmes molécules.

$$\frac{d}{dt}\iiint \rho \vec{V}\, d\tau + \iint \vec{n} p\, ds = \iiint \left(\vec{J} \times \mu \vec{H}\right) d\tau, \tag{3}$$

$$\frac{d}{dt}\iiint \rho\, d\tau = 0, \tag{4}$$

$$\frac{d}{dt}\iiint \Lambda\, d\tau + \iint \vec{n} p + \vec{V}\, ds = \iiint \left(\vec{J} \times \mu \vec{H}\right).\vec{V}\, d\tau + \iiint \sigma^{-1} J^2\, d\tau, \tag{5}$$

avec

$$\Lambda = \rho\left(c_v T + \frac{V^2}{2}\right).$$

2. Lorsque toutes les fonctions inconnues admettent des dérivées partielles premières continues, on déduit des relations précédentes les équations aux dérivées partielles du mouvement, qui, lorsque σ est infini, peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \text{rot}\left(\vec{V} \times \vec{H}\right), \\ &\rho\left(\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \text{rot}\,\vec{V} \times \vec{V} + \overrightarrow{\text{grad}}\,\frac{V^2}{2}\right) + \overrightarrow{\text{grad}}\,p = \frac{\text{rot}\,\vec{H} \times \mu \vec{H}}{4\pi}, \\ &\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}\,\rho \vec{V} = 0, \\ &\frac{\partial}{\partial t}(p\rho^{-\gamma}) + \vec{V}.\overrightarrow{\text{grad}}(p\rho^{-\gamma}) = 0. \end{aligned}\right. \tag{6}$$

De la détermination des variétés caractéristiques, on déduit la vitesse de déplacement U des ondes sonores ([1]). A chaque instant, en chaque point, à chaque direction $\left(\text{de vecteur unitaire } \vec{\delta}\right)$ correspondent trois valeurs de U, données par les formules (7) dans lesquelles on a posé $V_n = \vec{V}.\vec{\delta}$, tandis que θ désigne l'angle des directions $\vec{H}$ et $\vec{\delta}$.

$$\left\{\begin{aligned} &(U_1 - V_n)^2 = \frac{\gamma p}{2\rho} + \frac{\mu H^2}{8\pi\rho} - \left\{\left(\frac{\gamma p}{2\rho} + \frac{\mu H^2}{8\pi\rho}\right)^2 - \frac{\gamma p}{\rho}\,\frac{\mu H^2}{4\pi\rho}\cos^2\theta\right\}^{\frac{1}{2}}, \\ &(U_2 - V_n)^2 = \frac{\mu H^2}{4\pi\rho}\cos^2\theta, \\ &(U_3 - V_n)^2 = \frac{\gamma p}{2\rho} + \frac{\mu H^2}{8\pi\rho} + \left\{\left(\frac{\gamma p}{2\rho} + \frac{\mu H^2}{8\pi\rho}\right)^2 - \frac{\gamma p}{\rho}\,\frac{\mu H^2}{4\pi\rho}\cos^2\theta\right\}^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}\right. \tag{7}$$

3. Lorsque les fonctions inconnues sont discontinues sur une surface (onde de choc), les discontinuités doivent vérifier un certain nombre de conditions.

Nous désignons par $\vec{n}$ le vecteur unitaire normal à l'onde de choc, par U la vitesse de déplacement du choc, et nous posons $H_n = \vec{n}.\vec{H}$ et $V_n = \vec{n}.\vec{V}$. On déduit des équations (1), (3) et (4) que les quantités suivantes sont continues à la traversée de l'onde de choc [2], [3] :

$$(8) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \vec{n} \times \vec{E} - U\mu\vec{H}, \\ (V_n - U)\rho\vec{V} + \vec{\pi}, \\ (V_n - U)\rho, \end{array} \right.$$

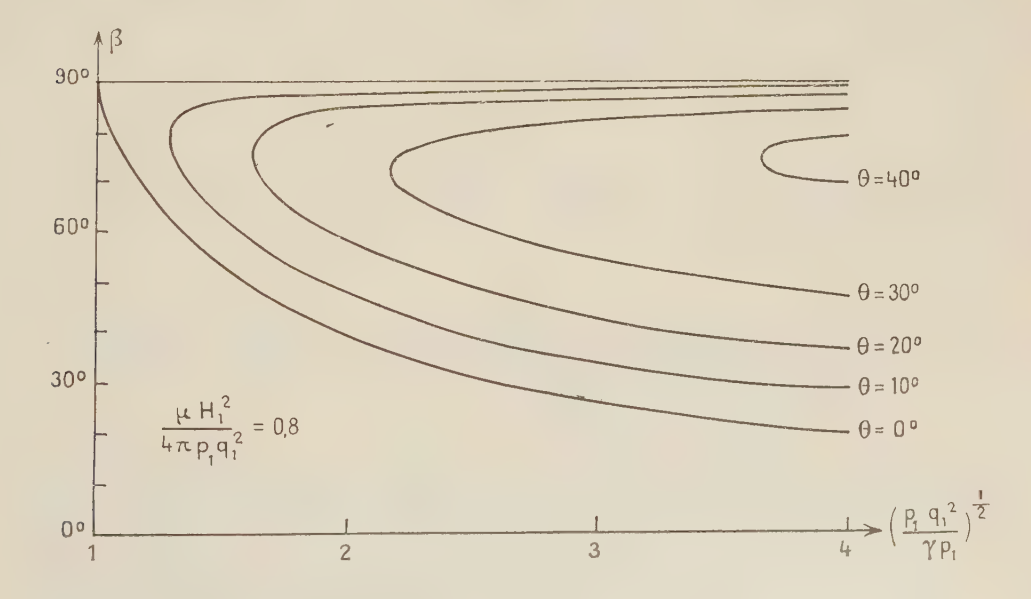
avec

$$\vec{\pi} = \vec{n} + \vec{n}\frac{\mu H^2}{8\pi} - \frac{\mu H_n \vec{H}}{4\pi}.$$

Lorsque σ est infini, on peut éliminer le champ électrique à l'aide de l'équation (2), qui s'écrit alors : $\vec{E} = -\vec{V} \times \mu\vec{H}$; on déduit ensuite de l'équation (5) que la quantité suivante est également continue à la traversée du choc :

$$(9) \qquad (V_n - U)\left(\rho\frac{V^2}{2} + \frac{p}{\gamma - 1} + \frac{\mu H^2}{8\pi}\right) + \vec{\pi}.\vec{V}.$$

4. Il est possible d'appliquer les résultats précédents au problème de l'onde attachée stationnaire à la pointe d'un dièdre. Le champ magnétique $\vec{H}_1$ et la vitesse $\vec{V}_1$ supposés colinéaires sont situés dans le plan bissecteur du dièdre et



perpendiculaires à l'arête. L'état du fluide avant le choc étant repéré par l'indice 1, l'angle 2θ du dièdre et l'angle 2β des demi-plans constituant l'onde

de choc sont liés par la relation suivante :

$$\frac{\rho_1 q_1^2}{\gamma p_1} = \frac{1 - \alpha}{A + B\alpha + C\alpha^2}, \tag{10}$$

$$\left\{ \begin{aligned} A &= \frac{\operatorname{tg}\beta}{1 + \operatorname{tg}^2\beta} \, \frac{-\operatorname{tg}\theta\,\{(\gamma - 1)\operatorname{tg}^2\beta + \gamma + 1\} + 2\operatorname{tg}\beta}{2(1 + \operatorname{tg}\theta\operatorname{tg}\beta)}, \\ B &= -\frac{(\gamma + 2)\operatorname{tg}^2\theta\operatorname{tg}\beta - \gamma\operatorname{tg}\theta(1 + 2\operatorname{tg}^2\beta) + 2\operatorname{tg}\beta}{2(1 + \operatorname{tg}\theta\operatorname{tg}\beta)(\operatorname{tg}\beta - \operatorname{tg}\theta)}, \\ C &= \operatorname{tg}\theta\,\frac{1 + \operatorname{tg}^2\beta}{2}\,\frac{-\operatorname{tg}^2\theta\operatorname{tg}\beta + \gamma\operatorname{tg}\theta - (\gamma + 1)\operatorname{tg}\beta}{(1 + \operatorname{tg}\theta\operatorname{tg}\beta)(\operatorname{tg}\beta - \operatorname{tg}\theta)^2}. \end{aligned} \right. \tag{11}$$

Le champ magnétique intervient par l'intermédiaire du paramètre α ayant pour valeur $(\mu H_1^2)/(4\pi\rho_1 V_1^2)$. Pour $\alpha = 0$, on retrouve les résultats de l'aérodynamique classique; la figure 1 correspond aux valeurs $\gamma = 1,4$ et $\alpha = 0,8$.

La vitesse avant le choc étant donnée, l'angle maximum θ_m pour lequel l'onde de choc est attachée augmente avec α. Le tableau suivant, calculé pour $\gamma = 1,4$, contient quelques valeurs de θ_m.

$\left(\frac{\rho_1 q_1^2}{\gamma p_1}\right)^{\frac{1}{2}}$	1,4.	1,8.	2,2.	2,6.	3,0.
$\alpha = 0,0$	9°,4	19°,2	26°,1	30°,8	34°,1
$\alpha = 0,4$	11,3	21,7	28,2	32,8	36,4
$\alpha = 0,8$	13,8	24,0	30,7	34,9	37,6

(*) Séance du 30 septembre 1957.

(1) K. O. Friedrichs, *Non linear wave in Magneto-Hydrodynamics*, Los Alamos Scientific Laboratory report 1954.

(2) de Hoffmann et Teller, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 692.

(3) R. von Lüst, *Z. Naturforschung*, 8, A, 1953, p. 277.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les théories des champs invariantes par rapport au groupe conforme.* Note (*) de M. **Roland Omnès**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que, sous leur forme élémentaire, les théories quantiqués des champs où l'invariance sous le groupe de Lorentz est étendue à la composante connexe du groupe conforme à quatre dimensions, ne fournissent pas un cadre cohérent pour la représentation des particules élémentaires.

Un nombre croissant de travaux (4), (6) est consacré à l'étude de théories quantiques des champs invariantes sous le groupe conforme (G), et non seulement sous le groupe de Lorentz inhomogène (L). L'origine de cette recherche demeure l'invariance des équations de Maxwell dans le vide sous (G) et le fait corollaire que l'expérience de Michelson peut être considérée aussi bien comme une confirmation de l'invariance des lois physiques sous (G) que sous (L). Si, d'autre part, on s'efforce de retrouver les équations de Maxwell

par fusion de champs fondamentaux, comme l'ont suggéré les Professeurs Louis de Broglie (1) et W. Heisenberg (2), il semble nécessaire de prendre pour point de départ des équations de mouvement pour ces champs invariantes sous le groupe complet (G) des équations de Maxwell et non seulement (L) (5). Nous nous proposons dans cette Note de souligner certaines difficultés qu'il serait nécessaire de surmonter dans les versions futures de ces théories et qui, à notre connaissance, n'ont pas été complètement exposées jusqu'à présent.

Le groupe conforme complet (G′) peut être défini mathématiquement comme un groupe de transformations géométriques comprenant les transformations de Lorentz propres r, les translations t, la dilatation d'espace-temps d et l'inversion i par rapport à l'origine. Cette inversion ne pouvant avoir de sens physique, nous ne retiendrons que la composante de l'unité (G) de (G′). (G) est un groupe de Lie engendré par les transformations infinitésimales $\mathcal{R}$, $\mathcal{T}$, $\mathcal{D}$, et les « accélérations » $\mathcal{A}$ définies par les transformations

$$x'_\mu = (x_\mu + a_\mu)(1 + 2ax + a^2x^2)^{-1}$$

où a_μ est un quadrivecteur donné. Posant par définition

$$r_{12} = 1 + \mathcal{L}_3, \qquad r_{i4} = 1 + \mathcal{M}_i, \qquad t_\mu = 1 + \mathcal{T}_\mu, \qquad a_\mu = 1 + \mathcal{A}_\mu, \qquad d = 1 + \mathcal{D}$$
$$(i = 1, 2, 3;\ \mu = 1, 2, 3, 4);$$

on a les relations de commutation

$$[\mathcal{D}, \mathcal{L}_i] = [\mathcal{D}, \mathcal{M}_i] = 0, \qquad [\mathcal{D}, \mathcal{A}_\mu] = -\mathcal{A}_\mu, \qquad [\mathcal{D}, \mathcal{T}_\mu] = \mathcal{T}_\mu,$$
$$[\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2] = \mathcal{L}_3, \qquad [\mathcal{L}_1, \mathcal{M}_2] = \mathcal{M}_3, \qquad [\mathcal{L}_1, \mathcal{T}_2] = \mathcal{T}_3, \qquad [\mathcal{L}_1, \mathcal{T}_4] = 0, \qquad [\mathcal{L}_1, \mathcal{A}_2] = \mathcal{A}_3,$$
$$[\mathcal{L}_1, \mathcal{A}_4] = 0,$$
$$[\mathcal{M}_1, \mathcal{M}_2] = -\mathcal{L}_3, \qquad [\mathcal{M}_1, \mathcal{T}_1] = \mathcal{T}_4, \qquad [\mathcal{M}_1, \mathcal{T}_4] = -\mathcal{T}_1,$$
$$[\mathcal{M}_1, \mathcal{A}_1] = \mathcal{A}_4, \qquad [\mathcal{M}_1, \mathcal{A}_4] = -\mathcal{A}_1,$$
$$[\mathcal{T}_\mu, \mathcal{T}_\nu] = 0, \qquad [\mathcal{T}_1, \mathcal{A}_1] = 2\mathcal{D}, \qquad [\mathcal{T}_1, \mathcal{A}_2] = 2\mathcal{L}_3, \qquad [\mathcal{T}_1, \mathcal{A}_4] = 2\mathcal{M}_1,$$
$$[\mathcal{T}_4, \mathcal{A}_1] = -2\mathcal{M}_1, \qquad [\mathcal{T}_4, \mathcal{A}_4] = -2\mathcal{D},$$
$$[\mathcal{A}_\lambda, \mathcal{A}_\mu] = 0.$$

en posant

$$\mathcal{L}_1 = -iL_{23}, \qquad \mathcal{M}_1 = -iL_{14}, \qquad \mathcal{T}_\mu = -i(L_{\mu 5} + L_{\mu 6}), \qquad \mathcal{A}_\mu = -i(L_{\mu 5} - L_{\mu 6}),$$
$$\mathcal{D} = -iL_{56}$$

on constate aisément que les $L_{\alpha\beta}$ $(\alpha, \beta = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$ sont les générateurs infinitésimaux du groupe pseudo-orthogonal $\tilde{O}_6$ à six dimensions, de signature $+ + + - + -$. Les représentations irréductibles du groupe (G) selon lesquelles doivent se transformer les opérateurs de champ sont donc identiques à celles de $\tilde{O}_6$. Celles-ci sont caractérisées par trois nombres entiers ou demi-entiers $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3$ et sont de dimension r lorsque $\lambda_3 = 0$, $r/2$ lorsque $\lambda_3 \neq 0$,

avec (3)

$$\Gamma = \frac{2^3(\lambda_1-\lambda_2+1)(\lambda_1-\lambda_3+2)(\lambda_2-\lambda_3)(\lambda_1+\lambda_2+3)(\lambda_1+\lambda_3+2)(\lambda_2+\lambda_3+1)}{2!\,4!}.$$

Les plus petites de ces dimensions sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Dimensions des plus simples représentations du groupe conforme.

Représentation....	(1/2, 1/2, 1/2)	(0, 0, 0)	(1, 0, 0)	(1, 1, 0)	(1, 1, 1)	(2, 0, 0)
Dimensionalité....	8	1	6	15	15	20

Si l'on identifie la représentation spinorielle fondamentale (1/2, 1/2, 1/2) avec celle du nucléon (proton + neutron) (4), on constate, à l'aide des relations de commutation, que les opérateurs de rotation dans l'espace de spin isotopique peuvent être identifiés à $(I_1, I_2, I_3) = iL_{45}, -L_{46}, iL_{56})$ mais ne commutent pas avec les translations, de sorte qu'un proton deviendrait partiellement neutron par translation. Ce point a été noté précédemment (4). Ce que nous voulons souligner de plus, c'est que, d'après le tableau, même si l'on passe outre cette difficulté, les représentations autres que (1/2, 1/2, 1/2) ne sauraient en aucune manière, à cause de leur dimensionalité, fournir un cadre cohérent où placer les particules élémentaires connues expérimentalement. Ceci nous paraît suffisant pour proscrire, au moins dans leur forme élémentaire, les théories des champs invariantes sous le groupe conforme et conservant les éléments essentiels de la théorie des champs actuelle.

(*) Séance du 7 octobre 1957.

(1) *Nouvelles recherches sur la lumière* (*Actualites Scientifiques et Industrielles*, n° 411, Hermann et Cie, 1936).

(2) *Z. Natur.*, **10** *a*, 1955, p. 425.

(3) D. Littlewood, *The theory of group characters*, Oxford University Press, 1950.

(4) R. Ingraham, *Phys. Rev.*, **106**, 1957, p. 595.

(5) F. Gürsey, *Nuovo Cimento*, **3**, 1956, p. 988.

(6) I. Segal, *Colloque international sur les problèmes mathématiques de la théorie des champs*, Lille, juin 1957.

RELATIVITÉ. — *Problème des conditions initiales.*

Note (*) de Mme **Yvonne Fourès-Bruhat**, présentée par M. Georges Darmois.

L'utilisation des coordonnées isothermes permet de formuler de façon très simple le problème des conditions initiales en Relativité générale et de le ramener à la résolution d'un système d'équations de type elliptique quasi linéaires.

Nous chercherons une solution des équations d'Einstein du cas extérieur (1)

(1) $$S^{\alpha\beta} \equiv R^{\alpha\beta} - \frac{1}{2}g^{\alpha\beta}R = 0,$$

en prenant pour inconnues les densités tensorielles

$$G^{\alpha\beta} = \sqrt{-g}\, g^{\alpha\beta}.$$

Cette solution devra prendre, ainsi que ses dérivées premières des valeurs données $G_0^{\alpha\beta}$ et $[(\partial/\partial x_0)\, G^{\alpha\beta}]_0$, sur une variété initiale S orientée dans l'espace, $x^0 = 0$.

Nous résoudrons les équations (1) en coordonnées isothermes ([2]), coordonnées telles que

$$(2) \qquad F^{\mu} \equiv \frac{\partial}{\partial x^{\lambda}} G^{\lambda\mu} = 0,$$

elles s'écrivent alors

$$(3) \qquad S_{(i)}^{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{2\sqrt{-g}} (\square\, G^{\alpha\beta} + H^{\alpha\beta}) = 0$$

où $\square = g^{\lambda\mu}(\partial^2/\partial x^{\lambda}\, \partial x^{\mu})$ et où $H^{\alpha\beta}$ ne contient que les dérivées des inconnues d'ordre ≤ 1.

Les équations (3) ont sous des hypothèses de différentiabilité faites sur les données initiales une solution unique dans un voisinage de S ([3]). Cette solution vérifiera les équations d'Einstein (1) si elle satisfait aux conditions (2). On montre qu'il en est ainsi si l'on a les conditions d'isothermie initiale :

$$(4) \qquad \frac{\partial}{\partial x^{\lambda}} G^{\lambda\mu} = 0 \qquad \text{pour} \quad x^0 = 0,$$

$$(5) \qquad \frac{\partial}{\partial x_0}\left(\frac{\partial}{\partial x^{\lambda}} G^{\lambda\mu}\right) = 0 \qquad \text{pour } x^0 = 0.$$

Les équations (4) sont des relations entre les données initiales. Pour les satisfaire on peut prendre arbitrairement $G_0^{i\mu}$; les $[\partial/\partial x^0)\, G^{0\mu}]_0$ sont alors déterminés.

L'élimination des $(\partial^2/\partial x^{0\,2})\, G^{0\mu}$ entre les équations (3) et (5) donnent les équations du *problème des conditions initiales* ([3]) pour les inconnues restantes, G^{00} et $(\partial G^{ij}/\partial x^0)$ on trouve, pour $x^0 = 0$:

$$(\mathrm{I}) \qquad \Delta G^{00} = A, \qquad A \equiv g^{00} \frac{\partial^2 G^{0i}}{\partial x^i\, \partial x^0} - 2 g^{i0} \frac{\partial^2 G^{00}}{\partial x^i\, \partial x^0} - H^{00};$$

$$(\mathrm{II}) \qquad g^{00} \frac{\partial^2 G^{ij}}{\partial x^j\, \partial x^0} = g^{00} B^i, \qquad B^i \equiv 2 g^{j0} \frac{\partial^2 G^{0i}}{\partial x^j\, \partial x^0} + \Delta G^{0j} + H^{0j}.$$

Nous poserons

$$(6) \qquad \frac{\partial G^{ij}}{\partial x^0} = g^{jk} \frac{\partial V^i}{\partial x^k} + Q^{ij},$$

où les V^i seront des fonctions des trois coordonnées sur $x^0 = 0$ satisfaisant à

$$(\mathrm{II}') \qquad \Delta V^i = B^i - \frac{\partial V^i}{\partial x^k} \frac{\partial g^{jk}}{\partial x^j}.$$

Les équations (I) et (II') sont un système elliptique quasi linéaire pour les inconnues G^{00}, V^i où les deuxièmes membres ne contiennent que les dérivées des inconnues d'ordre ≤ 1. Un tel système peut être résolu par approximations successives dans un domaine convenable avec des données frontières régulières. Il correspondra à ces fonctions G^{00}, V^i une solution du problème des conditions initiales si les φ^{ij} sont tels que :

1° $(\partial/\partial x^j) Q^{ij} = 0$: la solution générale de ces équations est donnée localement par la formule classique de l'analyse vectorielle à trois dimensions (Q^{ij} $j^{\text{ième}}$ composante du rotationnel d'un vecteur arbitraire $\vec{u}^{(i)}$).

2° Le deuxième membre de (6) est symétrique en i et en j : cette condition s'exprime, V^i étant donné, par trois équations du premier ordre pour les composantes des $\vec{u}^{(i)}$. Leur écriture montre qu'on peut choisir arbitrairement 6 d'entre elles. Les trois autres sont déterminées par une quadrature.

Une méthode analogue s'applique pour la théorie de Maxwell-Einstein avec potentiel vecteur ou la théorie unitaire de Jordan-Thiry.

(*) Séance du 14 octobre 1957.

(1) Les indices grecs varient de 0 à 3, les indices latins de 1 à 3.

(2) G. Darmois, *Équations de la gravitation einsteinienne* (*Mém. Sc. Math.*, 1927).

(3) A. Lichnerowicz, *Les théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, 1955 ; A. Lichnerowicz, *J. Math. pures et appl.*, 23, 1944 ; Y. Fourès-Bruhat, *Acta Math.*, 1952 ; Y. Fourès-Bruhat, *J. Rat. Mech.*, 1956 ; F. Hennequin, *Thèse*, Paris, 1956.

RELATIVITÉ. — *Champ électromagnétique singulier complètement intégrable.* Note (*) de M. **Louis Mariot**, présentée par M. Georges Darmois.

Nous établissons les expressions des composantes du tenseur électromagnétique singulier complètement intégrable en fonction des composantes du vecteur fréquence-nombre d'ondes $\vec{\lambda}$ et de l'équation locale des variétés caractéristiques des équations de Maxwell.

1. En un point (x^α) de l'espace-temps de Minkowski, J. L. Synge (1) a montré que les composantes $F_{\alpha\beta}$ du champ électromagnétique singulier peuvent s'exprimer par les formules :

$$F_{\alpha\beta} = (\lambda_\alpha A_\beta - \lambda_\beta A_\alpha) \cos\theta, \tag{1}$$

λ_α sont les composantes du vecteur fréquence-nombre d'ondes $\vec{\lambda}$, A_α celles d'un vecteur orthogonal à $\vec{\lambda}$, tandis que θ est une fonction du produit $\lambda_\alpha x^\alpha$ appelée fonction de phase.

Nous proposant d'étendre le formalisme précédent à la Relativité générale, considérons dans un domaine D de la variété riemannienne espace-temps V_4 (2),

un champ électromagnétique singulier complètement intégrable ([3]). S'imposer un tel champ, c'est se fixer :

1° *Des données ponctuelles.* — En tout point de D on se donne un vecteur $\vec{\lambda}$ isotrope (vecteur fréquence nombre d'ondes), un scalaire π^2 et une forme F antisymétrique singulière dont la direction propre isotrope est la direction de $\vec{\lambda}$ et telle que la valeur P des composantes non nulles F_{10}, F_{31} dans un repère spécial S_F associé à F soit donnée par $P^2 = \pi^2(\lambda_0)^2$.

2° *Des données différentielles.* — Le champ de 3-plans $\varphi \equiv \lambda_\alpha dx^\alpha = 0$ est complètement intégrable et F satisfait aux équations de Maxwell $dF = 0$, $d^*F = 0$. Alors, en tout point x de D est défini à un scalaire constant additif près, le scalaire $\theta(x^\alpha)$ tel que $\lambda_\alpha = \partial_\alpha \theta$. $\theta(x^\alpha) = \text{const.}$ est l'équation locale de la variété caractéristique des équations de Maxwell passant par x et admettant $\varphi = 0$ comme 3-plan tangent en x. Il en résulte $\nabla_\alpha \lambda_\beta = \nabla_\beta \lambda_\alpha$. En repère $S_F\left[\vec{\lambda}(\lambda^0, 0, 0, \lambda^3 = \lambda^0)\right]$ ces six conditions s'expriment par

$$(2)\quad \begin{cases} a. & \nabla_1 \lambda_0 - \nabla_0 \lambda_1 = \partial_1 \lambda^0 + \lambda^0(\gamma_{100} + \gamma_{130} + \gamma_{301}) = 0, \\ b. & \nabla_2 \lambda_0 - \nabla_0 \lambda_2 = \partial_2 \lambda^0 + \lambda^0(\gamma_{200} + \gamma_{230} + \gamma_{302}) = 0, \\ c. & \nabla_3 \lambda_0 - \nabla_0 \lambda_3 = (\partial_0 + \partial_3)\lambda^0 + a.\lambda^0 = 0, \\ d. & \nabla_1 \lambda_2 - \nabla_2 \lambda_1 = \gamma_{201} + \gamma_{231} - \gamma_{102} - \gamma_{132} = 0, \\ e. & \nabla_3 \lambda_1 - \nabla_1 \lambda_3 = \partial_1 \lambda^0 + \lambda^0(\gamma_{301} - \gamma_{103} - \gamma_{133}) = 0, \\ f. & \nabla_3 \lambda_2 - \nabla_2 \lambda_3 = \partial_2 \lambda^0 + \lambda^0(\gamma_{302} - \gamma_{203} - \gamma_{233}) = 0. \end{cases}$$

Ces relations conduisent aux trois conditions nécessaires et suffisantes de complète intégrabilité du champ de 3-plans $\varphi = 0$:

$$d = \gamma_{100} + \gamma_{103} + \gamma_{130} + \gamma_{133} = 0, \qquad e = \gamma_{200} + \gamma_{203} + \gamma_{230} + \gamma_{233} = 0,$$
$$\gamma_{102} + \gamma_{132} = \gamma_{201} + \gamma_{231}.$$

Écrivons dans le même repère S_F, les huit équations de Maxwell, il vient

$$(3)\quad \begin{cases} a. & \nabla_\alpha F^{\alpha 0} = -\partial_1 P - P(\gamma_{301} - \gamma_{103} - \gamma_{122} - \gamma_{133}) = 0, \\ b. & \nabla_\alpha F^{\alpha 1} = (\partial_0 + \partial_3)P + P(a - c) = 0, \\ c. & \nabla_\alpha F^{\alpha 2} = P(\gamma_{201} + \gamma_{231} + \gamma_{120} + \gamma_{123}) = 0, \\ d. & \nabla_\alpha F^{\alpha 3} = -\partial_1 P - P(\gamma_{301} + \gamma_{100} + \gamma_{130} + \gamma_{122}) = 0, \\ e. & \nabla^*_\alpha F^{\alpha 0} = \partial_2 P + P(\gamma_{302} - \gamma_{203} - \gamma_{211} - \gamma_{233}) = 0, \\ f. & \nabla^*_\alpha F^{\alpha 1} = P(\gamma_{102} + \gamma_{132} - \gamma_{120} - \gamma_{123}) = 0, \\ g. & \nabla^*_\alpha F^{\alpha 2} = (\partial_0 + \partial_3)P + P(a - b) = 0, \\ h. & \nabla^*_\alpha F^{\alpha 3} = \partial_2 P + P(\gamma_{230} + \gamma_{302} + \gamma_{200} - \gamma_{211}) = 0. \end{cases}$$

Bref, se donner dans D un champ singulier complètement intégrable $(\vec{\lambda}, \pi^2, P)$ impose aux coefficients de Ricci associés aux repères S_F les relations

$$d = 0, \qquad e = 0, \qquad b = c, \qquad \gamma_{102} + \gamma_{132} = \gamma_{201} + \gamma_{231} = \gamma_{120} + \gamma_{123} = 0.$$

2. Montrons qu'on peut exprimer les composantes $F_{\alpha\beta}$ d'un tel champ par

les formules

$$F_{\alpha\beta} = (\lambda_\alpha A_\beta - \lambda_\beta A_\alpha)\cos\theta, \tag{4}$$

le vecteur $\vec{A}(A_\alpha)$ étant orthogonal au vecteur $\vec{\lambda}$. Il est visible que $F_{\alpha\beta}F^{\alpha\beta} = 0$, $F_{\alpha\beta}{}^{\star}F^{\alpha\beta} = 0$. La détermination en repère S_F des composantes A_α en fonction des « données » P, λ, θ conduit à

$$P = A^1\lambda^0\cos\theta, \qquad A^0 = A^3, \qquad A^2 = 0. \tag{5}$$

Les expressions (4) en tenant compte des valeurs (5) doivent vérifier les équations de Maxwell $\nabla_\alpha {}^{\star}F^{\alpha\beta} = 0$, $\nabla_\alpha F^{\alpha}{}_{\beta} = 0$, la vérification se faisant évidemment en repère S_F.

3. Les équations $\nabla_\alpha {}^{\star}F^{\alpha\beta} = 0$ peuvent s'écrire

$$K_{\alpha\beta\gamma} \equiv \nabla_\alpha F_{\beta\gamma} + \nabla_\beta F_{\gamma\alpha} + \nabla_\gamma F_{\alpha\beta} = 0. \tag{6}$$

A l'aide de (4) évaluons les $K_{\alpha\beta\gamma}$ en fonction de λ_α, A_α, $\cos\theta$:

$$K_{\alpha\beta\gamma} \equiv [\lambda_\alpha(\nabla_\beta A_\gamma - \nabla_\gamma A_\beta) + \lambda_\beta(\nabla_\gamma A_\alpha - \nabla_\alpha A_\gamma) + \lambda_\gamma(\nabla_\alpha A_\beta - \nabla_\beta A_\alpha)]\cos\theta. \tag{7}$$

En repère S_F, nous devons avoir

$$\left\{\begin{array}{ll} a. & K_{123} \equiv \nabla^{\star}_\alpha F^{\alpha 0} = (\nabla_1 A_2 - \nabla_2 A_1)\lambda^0\cos\theta = 0, \\ b. & K_{032} \equiv \nabla^{\star}_\alpha F^{\alpha 1} = (\nabla_2 A_3 - \nabla_3 A_2 - \nabla_0 A_2 + \nabla_2 A_0)\lambda^0\cos\theta = 0, \\ c. & K_{013} \equiv \nabla^{\star}_\alpha F^{\alpha 2} = (\nabla_1 A_3 - \nabla_3 A_1 - \nabla_0 A_1 + \nabla_1 A_0)\lambda^0\cos\theta = 0, \\ d. & K_{012} \equiv \nabla^{\star}_\alpha F^{\alpha 3} = (\nabla_1 A_2 - \nabla_2 A_1)\lambda^0\cos\theta = 0. \end{array}\right. \tag{8}$$

(8 *a*) et (8 *d*) étant identiques, il ne reste que trois équations à vérifier ce qui ne présente aucune difficulté : par exemple K_{123}, en tenant compte de (2 *d*) s'écrit $K_{123} = (\partial_2 A^1 - \gamma_{211} . A^1)\lambda^0\cos\theta$; or, en remplaçant P par $A^1\lambda^0\cos\theta$ dans (3 *e*) et grâce à $e = 0$ et à (2 *b*) on aboutit à $K_{123} = 0$.

4. Quant aux équations $\nabla_\alpha F^{\alpha}{}_{\beta} = 0$, nous les mettons sous la forme :

$$G_\beta \equiv (\lambda^\alpha \nabla_\alpha A_\beta + \lambda^\alpha \nabla_\beta A_\alpha - \lambda_\beta \nabla_\alpha A^\alpha + A_\beta \nabla_\alpha \lambda^\alpha)\cos\theta = 0 \tag{9}$$

c'est-à-dire en repère S_F :

$$\begin{aligned} G_\beta \equiv \{ & \lambda^0(\partial_0 + \partial_3)A_\beta - \lambda^0 A^0(\gamma_{\beta 00} + \gamma_{\beta 03} + \gamma_{\beta 30} + \gamma_{\beta 33}) \\ & - \lambda^0 A^1(\gamma_{\beta 10} + \gamma_{\beta 13}) + \lambda^0 A^1(\gamma_{10\beta} + \gamma_{13\beta}) \\ & - \lambda_\beta[(\partial_0 + \partial_3)A^0 + \partial_1 A^1 + A^0(a - b - c) + A^1(\gamma_{100} - \gamma_{122} - \gamma_{133})] \\ & - A_\beta(b + c)\lambda^0\}\lambda^0\cos\theta = 0. \end{aligned} \tag{10}$$

Les quatre égalités (10) se vérifient facilement en tenant compte des relations (2) et (3). Remarquons qu'ici encore $G_0 = 0$ entraîne $G_3 = 0$.

(*) Séance du 14 octobre 1957.

(1) *Relativity, the special theory*, North-Holland publishing company, Amsterdam, 1956.

(2) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955, dont nous prenons les notations.

(3) L. Mariot, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 175.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Diffusion inélastique des nucléons rapides par les noyaux légers. Influence du potentiel complexe.* Note (*) de Mme **Pierrette Benoist**, MM. **Claude Marty** et **Philippe Meyer**, présentée par M. Louis de Broglie.

La section efficace différentielle de diffusion inélastique des protons de 90 et 185 MeV, avec excitation du niveau à 4,43 MeV du ^{12}C a été calculée en tenant compte de l'influence d'un potentiel moyen complexe sur l'onde du proton incident. Entre 10 et 50° la forme de la distribution angulaire est très peu modifiée par rapport à l'approximation de Born.

Dans un travail précédent ([1]), nous avons étudié, en approximation de Born, la distribution angulaire des protons d'une centaine de MeV diffusés inélastiquement par les noyaux légers. En particulier nous avons calculé la section efficace différentielle pour l'excitation du niveau à 4,43 MeV du ^{12}C. La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux fait apparaître un accord satisfaisant qui confirme la validité du modèle d'interaction directe pour décrire la réaction étudiée. Toutefois un calcul plus exact doit tenir compte du fait que l'onde du nucléon incident est diffusée par l'ensemble du noyau et en partie absorbée pour donner lieu à d'autres réactions. Pour simuler cet effet nous avons calculé la section efficace différentielle en remplaçant, dans l'élément de matrice $\mathcal{M}$ de l'approximation de Born, les ondes planes initiales et finales par les solutions $v_0^+(\vec{r}_0)$ et $v_f^-(\vec{r}_0)$ du problème de diffusion dans un potentiel complexe $U = U_r + iU_i$ (ondes distordues). En utilisant les mêmes notations que dans ([1]), on a

$$\mathcal{M} = \left\langle F v_f(\vec{r}_0) \middle| \sum_{i=1}^{A} V_i \middle| I v_0^+(\vec{r}_0) \right\rangle, \tag{1}$$

$v_0^+(\vec{r}_0)$ a comme condition aux limites une onde plane plus une onde divergente, $v_f^-(\vec{r}_0)$ une onde plane plus une onde convergente. Pour pouvoir effectuer sans l'aide de machines électroniques les calculs numériques nous avons dû faire certaines approximations. *a.* nous avons calculé les fonctions $v(\vec{r}_0)$ par la méthode de L. I. Schiff ([2]) valable à grande énergie et pour de petits angles de diffusion.

$$v_0^+(\vec{r}_0) = e^{i\vec{k}\vec{r}_0} e^{-\frac{2k}{i}\int_{-\infty}^{z_0} U(x_0 y_0 z')\,dz'} \tag{2}$$

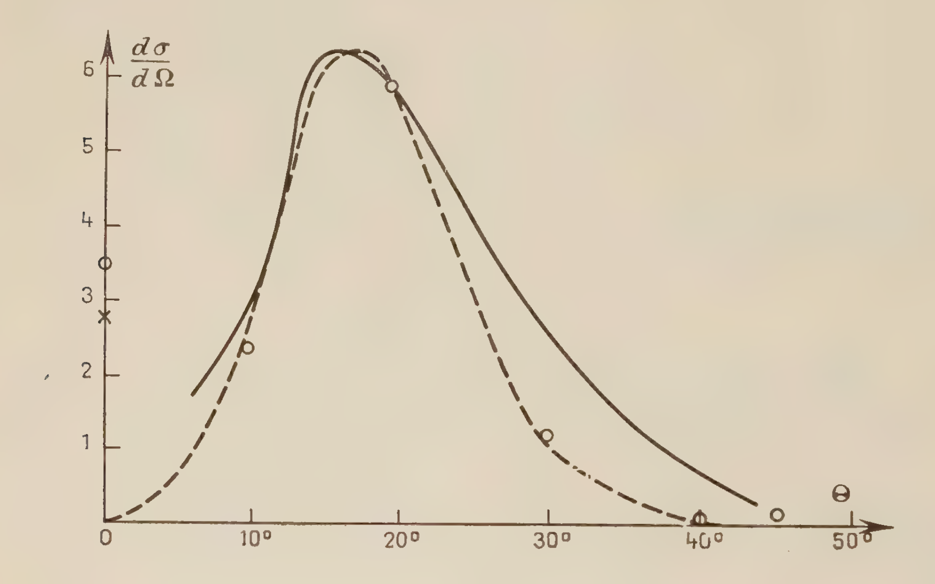
dans un système d'axes ayant $\vec{k}$ comme axe Oz. Pour un potentiel complexe ayant la forme d'un puits carré de rayon R on obtient

$$\left\{\begin{aligned} v_0^+(\vec{r}_0) &= e^{i\vec{k}\vec{r}_0} && \text{pour}\quad \rho_0 \geq R \quad\text{et}\quad \rho_0 < R,\ \rho_0^2 + z_0^2 \geq R^2, \quad z_0 < 0 \\ &= e^{i\left(1-\frac{U}{2k^2}\right)\vec{k}\vec{r}_0} e^{-i\frac{U}{2k}\sqrt{R^2-\rho_0^2}}, && \text{pour}\quad \rho_0^2 + z_0^2 < R^2, \\ &= e^{i\vec{k}\vec{r}_0} e^{-i\frac{U}{2k}\sqrt{R^2-\rho_0^2}} && \text{pour}\quad \rho_0 < R,\ \rho_0^2 + z_0^2 \geq R^2, \quad z_0 > 0; \end{aligned}\right. \tag{3}$$

où $\vec{r}_0$ est représenté par ses coordonnées cylindriques ρ_0, z_0, φ_0 dans un système d'axes ayant $\vec{k}$ comme axe Oz. $v_f^-(\vec{r}_0)$ s'obtient en remplaçant dans (2), $\vec{k}$ par $-\vec{k}'$ et en prenant la quantité complexe conjuguée. Pour un puits carré l'expression de $v_f^-(\vec{r}_0)$ est similaire à (3), mais il est essentiel de remarquer que la formule ainsi obtenue est valable dans un système où maintenant $\vec{k}'$ est l'axe des z. Si l'on transforme v^+ et v^- dans un même système d'axes il n'est plus possible d'effectuer numériquement l'intégration (1). Pour cette raison (approximation b) nous avons remplacé dans (1) le produit $v_f^{-*}(\vec{r}_0)\,v_0^+(\vec{r}_0)$ par l'expression approchée

$$e^{-i\vec{k}'\vec{r}_0}\,v_0^+(\vec{r}_0)+e^{i\vec{k}\vec{r}_0}\,v_f^{-*}(\vec{r}_0)-e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}_0},$$

obtenue en ne conservant que les termes qui font intervenir linéairement les corrections à l'approximation de Born. D'autre part, la présence dans (1) des fonctions d'onde I et F des états stationnaires du noyau cible implique que la contribution essentielle à l'intégrale provient de la région intérieure au noyau.



Pour cette raison (approximation c) nous avons calculé l'intégrale (1) dans la région $\rho_0 < R$ en prenant pour $v_0^+(\vec{r}_0)$ et $v_f^-(\vec{r}_0)$ dans tout le cylindre leur expression à l'intérieur de la sphère de rayon R. Pour estimer l'erreur causée par les approximations b et c, nous avons fait le calcul exact à 0° $(\vec{k}\,//\,\vec{k}')$ en conservant seulement l'approximation a. On a choisi pour l'interaction nucléon-nucléon un potentiel Gaussien de paramètres $(m\mathrm{V})/\hbar^2 = 0,765.10^{26}$ cm^{-2} et $a_0^2 = 3,16.10^{-26}$ cm^2 [3]. Les fonctions I et F du modèle à particules indépendantes utilisées sont les mêmes que dans [1]. Dans le cas du C^{12} on a

pris $R = 3{,}52.10^{-13}$ cm et pour une énergie incidente de 185 MeV, $U_r = -15$ MeV, $U_i = -18$ MeV.

Sur la figure ci-contre sont indiquées : en trait plein la distribution angulaire expérimentale ([4]) des protons de 185 MeV ayant excité le niveau à 4,43 MeV du ^{12}C, en trait pointillé, la section efficace différentielle correspondante calculée en approximation de Born, par des cercles les valeurs obtenues dans le calcul avec ondes distordues, et par une croix la valeur à 0° sans les approximations *b* et *c*. La normalisation est arbitraire : on a égalé les valeurs de $d\sigma/d\Omega$ à 20° pour les trois ensembles de résultats. Les valeurs absolues sont données par le tableau suivant :

	Expérience ([4]).	Born		Ondes distordues	
		α.	β.	α.	β.
$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ (20°) (mb.ster^{-1})...	5,8	11,5	31,7	2,95	8,10

α et β correspondent respectivement aux deux cas de couplage *jj* et LS pour les états I et F. Les résultats précédents montrent que les approximations *b* et *c* entraînent une erreur d'environ 20 % mais il est possible de montrer que cette erreur doit diminuer quand l'angle de diffusion augmente. Comparée à l'approximation de Born, la distorsion de l'onde incidente par le potentiel complexe a pour effet de diminuer la valeur absolue de la section efficace mais ne change pratiquement pas la distribution angulaire entre 10 et 50°; la courbe passerait par un minimum entre 0 et 10°. Toutefois, dans cette région, il faudrait probablement tenir compte aussi, dans la distorsion, du potentiel coulombien.

Les mêmes calculs ont été faits également pour l'excitation du niveau à 4,43 MeV du ^{12}C par des protons de 90 MeV (expériences de Harvard ([5]), avec $U_r = -20$ MeV et $U_i = -17$ MeV. Le calcul exact à 0° indique une erreur beaucoup plus importante qu'à 185 MeV, suggérant que les approximations *b* et *c* seraient dans ce cas moins justifiées. Toutefois, entre 10 et 50°, la forme de la distribution angulaire diffère très peu de celle obtenue en approximation de Born. A 90 MeV la valeur absolue de $d\sigma/d\Omega$ à 20° est environ 2,8 fois plus grande qu'à 185 MeV ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

Un meilleur accord entre les résultats théoriques et expérimentaux devrait pouvoir être obtenu, en restant dans le cadre de l'approximation de Born, mais en jouant sur la forme de l'interaction nucléon-nucléon et des fonctions d'onde I et F.

(*) Séance du 7 octobre 1957.

(1) P. Benoist, C. Marty et P. Meyer, *Comptes Rendus*, **244**, 1957, p. 1893.

(2) *Phys. Rev.*, **103**, 1956, p. 443.

(3) J. D. Jackson et J. M. Blatt, *Rev. Mod. Phys.*, **22**, 1950, p. 77.

(4) H. Tyren et al., *Nuclear Physics*, (sous presse).

(5) K. Strauch et F. Titus, *Phys. Rev.*, **103**, 1956, p. 200.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Étude de la goutte de Bohm et Vigier en relation avec le formalisme hydrodynamique de Dirac-Takabayasi.* Note (*) de M. **Francis Halbwachs**, présentée par M. Louis de Broglie.

On introduit une restriction dans le mouvement de la goutte de Bohm et Vigier pour retrouver l'expression des densités de valeurs moyennes de Dirac. On obtient ainsi une classe particulière de mouvements pour lesquels le module du spin de la goutte est constant au cours du temps. On donne l'expression de la variation de la masse d'inertie de Weyssenhoff.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons indiqué quelques particularités du mouvement d'une goutte relativiste de fluide classique, et en particulier nous avons donné l'expression du vecteur d'univers reliant le « centre de matière » de la goutte à un « centre de gravité » qui est au repos dans un référentiel particulier, invariable au cours du temps, le « référentiel d'inertie ».

Nous allons maintenant restreindre la généralité du mouvement en faisant l'hypothèse que le spin s_μ est colinéaire au vecteur t_μ ou, ce qui revient au même, au vecteur Q_μ reliant au centre de matière un troisième point remarquable de la goutte, le « centre de masse ». Cette hypothèse présente un double intérêt :

D'une part, elle correspond à un type de mouvement vers lequel tend en moyenne le mouvement d'une structure tourbillonnaire stable telle que celles qu'à étudiées Poincaré ([2]).

D'autre part, elle nous conduit à un formalisme présentant de nombreux points communs avec la représentation hydrodynamique de l'équation de Dirac ([3]). En effet, si nous l'exprimons en posant

$$s_\mu = \sigma_\mu \cos A \qquad \text{et} \qquad t_\mu = \sigma_\mu \sin A \qquad (\sigma_\mu U_\mu = 0),$$

l'expression du moment angulaire propre ([4]) devient

$$S_{\mu\nu} = \frac{i\varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}\,\mu_\alpha\sigma_\beta \cos A + (u_\mu\sigma_\nu - u_\nu\sigma_\mu)\sin A}{c} \tag{1}$$

et son dual

$$S_{\mu\nu} = \frac{i\varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}\,u_\alpha\sigma_\beta \sin A - (u_\mu\sigma_\nu - u_\nu\sigma_\mu)\cos A}{c} \tag{2}$$

formules dans lesquelles nous reconnaissons deux des identités de Pauli-Koffinck ([5]), si l'on assimile $S_{\mu\nu}$, σ_μ, u_μ respectivement aux densités de valeurs moyennes pour le moment angulaire, le spin, et le courant, et si l'on définit l'angle A à partir des deux invariants de Dirac par $\operatorname{tg} A = \Omega_2/\Omega_1$.

Il est naturel de chercher à constituer un fluide de Dirac-Takabayasi au moyen de gouttes de Bohm-Vigier assujetties à cette condition et soumises en outre à des tensions internes convenables. C'est dans ce but que nous étudierons spécialement ce cas.

On peut facilement, à partir de (1) et (2) et en utilisant l'expression des produits contractés des symboles de Levi Civita, calculer les produits

$$S_{\mu\nu} S_{\mu\lambda} = \sigma_0^2 \left[\delta_{\lambda\nu} \cos^2 A + \frac{u_\lambda u_\nu}{c^2} - \frac{\sigma_\lambda \sigma_\nu}{\sigma_0^2} \right],$$

$$S_{\mu\nu} \overset{*}{S}_{\mu\lambda} = \frac{1}{2} \delta_{\lambda\nu} \sigma_0^2 \sin 2A$$

(en posant $\sigma_\mu \sigma_\mu = \sigma_0^2$). Ce sont encore deux identités de Pauli-Koffinck ([5]). En les contractant, il vient

$$S_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = 2\sigma_0^2 \cos 2A, \qquad S_{\mu\nu} \overset{*}{S}_{\mu\nu} = \sigma_0^2 \sin 2A,$$

formules à comparer avec celles données par Karpman et Raman pour le cas général ([4]).

On peut tirer de la formule générale pour $\dot{s}_\mu$ ([4]) :

(3) $$\dot{s}_\mu = \frac{i \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta} u_\nu \dot{u}_\alpha \sigma_\beta \sin A + u_\mu (\sigma_\nu \dot{u}_\nu \cos A)}{c^2}.$$

D'où l'on tire

(4) $$\dot{s}_\mu \dot{u}_\mu = 0 \qquad \text{et} \qquad \dot{s}_\mu t_\mu = 0,$$

(formules déjà trouvées par Karpman et Raman), et de plus :

(5) $$\dot{s}_\mu s_\mu = 0.$$

Cette dernière relation montre que le module du spin $s_0^2 = s_\mu s_\mu = \sigma_0^2 \cos^2 A$ est *constant*.

Par analogie, on peut calculer $\dot{t}_\mu$ en dérivant la relation $\overset{*}{S}_{\mu\nu} u_\nu = c t_\mu$ et en tenant compte de $\dot{S}_{\mu\nu} = g_\mu u_\nu - g_\nu u_\mu$ et de $\mu_0 c^2 = - g_\mu u_\mu$. Il vient

$$\dot{t}_\mu = c(\mu_0 u_\mu - g_\mu) + \frac{\overset{*}{S}_{\mu\nu} \dot{u}_\nu}{c}$$

ou, en introduisant « l'impulsion transversale » ([6]) orthogonale à u_μ : $p_\mu = \mu_0 u_\mu - g_\mu$ et en tenant compte de (1) :

(6) $$\dot{t}_\mu = c p_\mu + \frac{i \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta} \dot{u}_\nu u_\alpha \sigma_\beta \cos A + u_\mu (\sigma_\nu \dot{u}_\nu \sin A)}{c^2}.$$

En contractant par s_μ les termes entre crochets disparaissent et il reste

$$\dot{t}_\mu s_\mu = c p_\mu s_\mu.$$

Or $t_\mu = s_\mu \operatorname{tg} A$, soit

(7) $$\dot{t}_\mu = \dot{s}_\mu \operatorname{tg} A + \frac{s_\mu \dot{A}}{\cos^2 A},$$

d'où $\dot{t}_u s_\mu = s_0^2 \dot{A} / \cos^2 A = \sigma_0^2 \dot{A}$ d'après (5); on a donc en définitive :

(8) $$\boxed{\dot{A} = \frac{c p_\mu s_\mu}{\sigma_0^2}}$$

ce qui détermine la variation de l'angle A en fonction des deux invariants σ_0^2 et $p_\mu s_\mu$

Enfin, si nous contractons (6) par $\dot{u}_\mu$, les termes entre crochets disparaissent encore et il reste

$$\dot{t}_\mu \dot{u}_\mu = cp_\mu \dot{u}_\mu = -cg_\mu \dot{u}_\mu.$$

Or $g_\mu \dot{u}_\mu$ est la dérivée de $g_\mu u_\mu$ (puisque $\dot{g}_\mu = 0$), c'est-à-dire de $-\mu_0 c^2$. D'où finalement

$$\dot{\mu}_0 c^3 = \dot{t}_\mu \dot{u}_\mu,$$

formule valable dans le cas général où s_μ et t_μ ne sont pas colinéaires. Ici, nous pouvons en outre utiliser les relations (7) et (8), d'où, en tenant compte de (4) :

$$\dot{\mu}_0 c^3 = \frac{s_\mu \dot{u}_\mu \dot{A}}{\cos^2 A} = \frac{s_\mu \dot{u}_\mu c s_\nu p_\nu}{\sigma_0^2 \cos^2 A}$$

ou finalement

$$\boxed{\dot{\mu}_0 c^2 = \frac{\sigma_\mu \dot{u}_\mu \sigma_\nu p_\nu}{\sigma_0^2}.} \tag{9}$$

Ainsi, la masse d'inertie μ_0 de Weyssenhoff, dont nous avons donné précédemment une interprétation ([1]), varie en général au cours du temps. Le cas étudié par J. V. Weyssenhoff ([7]) ($t_\mu = 0$) correspond évidemment à $\sin A = 0$. Mais l'égalité (9) suggère d'autres cas où la masse peut être constante, sans que les conditions imposées soient aussi sévères que celle de Weyssenhoff.

(*) Séance du 7 octobre 1957.

([1]) F. Halbwachs, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1298.
([2]) Bohm et Vigier, article à paraître prochainement dans la *Physical Review*.
([3]) Takabayasi, *Nuovo Cimento*, **3**, février 1956, p. 233.
([4]) Karpman et Raman, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1284.
([5]) G. Petiau, *J. Math. pures et appl.*, **26**, fasc. 1, 1947.
([6]) F. Halbwachs, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1022 et 1098.
([7]) *Acta Phys. Pol.*, **9**, 1947, p. 8.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Limite non relativiste de la représentation hydrodynamique de l'équation de Dirac.* Note (*) de M. **Pierre Hillion**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit l'équivalence entre la limite non relativiste de la représentation hydrodynamique de l'équation de Dirac et celle de l'équation de Pauli.

1. La représentation hydrodynamique est basée sur l'idée que l'électron comporte à la fois un aspect étendu et corpusculaire. L'aspect étendu est équivalent à un fluide décrit par la fonction ψ. Ce fluide est assimilable à un fluide

de toupies microscopiques liées par des tensions d'un type nouveau et doté d'une densité de moment cinétique interne S_μ et d'une charge de vitesse unitaire u_μ, donc :

a. ψ satisfait à une équation d'onde linéaire;

b. l'aspect corpusculaire suit une ligne de courant et tourne comme les toupies qui l'entourent;

c. un ensemble de tels aspects corpusculaires est nécessairement distribué avec la densité $\rho = |\psi|^2$.

Ce fluide, doté d'agitation chaotique, renferme donc des inhomogénéités se déplaçant avec la vitesse locale du fluide même pendant les fluctuations.

2. Les équations hydrodynamiques équivalentes à l'équation de Dirac sont ([1]), ([2]) :

$$(1)\qquad \partial_\mu(\mathrm{D}u_\mu) = 0 \qquad \text{(conservation de la charge)},$$

$$(2)\qquad \partial_\mu(\mathrm{D}S_\mu) + 2\chi\mathrm{D}\sin\eta = 0 \qquad \text{(non-conservation du spin)},$$

$$(3)\qquad u_\nu\partial_\nu S_\mu = S_\nu(\partial_\nu u_\mu - \partial_\mu u_\nu) + i\varepsilon_{\mu\nu\rho\lambda}u_\nu S_\rho\partial_\lambda\eta \qquad \text{(mouvement du spin)},$$

$$(4)\qquad k_\mu = u_\mu\cos\eta + \frac{1}{2\chi}\left\{(u_\mu S_\nu - u_\nu S_\mu)\,\partial_\nu\eta - \frac{i}{\mathrm{D}}\varepsilon_{\mu\alpha\beta\gamma}\partial_\alpha(\mathrm{D}u_\beta S_\gamma)\right\} \qquad \text{(impulsion)},$$

$$(5)\qquad T_{\mu\nu} = c\mathrm{D}\left\{mck_\mu u_\nu + \frac{\hbar}{2}(\partial_\mu\eta S_\nu + i\varepsilon_{\nu\alpha\beta\gamma}u_\alpha S_\beta\partial_\mu u_\gamma)\right\} \qquad \left(\begin{array}{c}\text{Tenseur énergie-quantité}\\ \text{de mouvement}\end{array}\right),$$

$$(6)\qquad \left\{\begin{array}{l}\partial_\mu k_\nu - \partial_\nu k_\mu = -\dfrac{i}{2\chi}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta}u_\alpha S_\beta(\partial_\mu u_\gamma\partial_\nu u_\delta - \partial_\mu S_\gamma\partial_\nu S_\delta) - \dfrac{e}{mc^2}F_{\mu\nu}\\ \qquad\qquad\qquad \text{(identités cinématiques)},\end{array}\right.$$

où

$$\mathrm{D}^2 = (\bar\psi\psi)^2 + (i\bar\psi\gamma_5\psi)^2, \qquad \operatorname{tg}\eta = \frac{i\bar\psi\gamma_5\psi}{\bar\psi\psi}, \qquad \chi = \frac{mc}{\hbar},$$

$$u_\mu = \frac{1}{\mathrm{D}}i\bar\psi\gamma_\mu\psi, \qquad S_\mu = \frac{1}{\mathrm{D}}i\bar\psi\gamma_5\gamma_\mu\psi, \qquad F_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu,$$

avec les relations

$$u_\mu u_\mu = -1, \qquad S_\mu S_\mu = 1, \qquad u_\mu S_\mu = 0.$$

3. Définition de la limite non relativiste l'on a

$$x_1 = x, \qquad x_2 = y, \qquad x_3 = z, \qquad x_4 = ict,$$

$$v_p = c\frac{u_p}{u_0}, \qquad u_0 = \frac{u_4}{i} = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \simeq 1 + \frac{v^2}{2c^2} \cong 1,$$

$$\rho = \mathrm{D}u_0 \simeq \mathrm{D},$$

$$s_p = \frac{S_p}{u_0}, \qquad S_0 = \frac{S_4}{i} = \frac{u_0}{c}\vec{s}\,.\vec{v},$$

$$A_\mu = (A_p, A_4), \qquad A_4 = iV \qquad \text{(V potentiel scalaire)}.$$

4. La limite non relativiste des équations (1) à (6) est obtenue en y éliminant les infiniment petits en $1/c$. On effectue ensuite les changements de variables suivants :

— η est tiré de l'équation (2) qui se trouve donc éliminée ;

— on pose $\vec{v}_1 = \vec{v} - (\hbar/2m\rho)\vec{\nabla} \wedge \overrightarrow{\rho s}$;

— on introduit les angles d'Euler θ, φ, ψ.

Il vient finalement le jeu d'équations :

$$\vec{v} = -\frac{1}{m}\left\{\frac{\hbar}{2}\left(\vec{\nabla}\psi + \cos\theta\,\vec{\nabla}\varphi\right) + \frac{e}{c}\mathrm{A}\right\} \quad \text{(vitesse)}, \tag{7}$$

$$w = \frac{1}{2}mv_1^2 + e\mathrm{V} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\Delta\sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}} + \frac{\hbar^2}{8m}\left\{\left(\vec{\nabla}\theta\right)^2 + \sin^2\theta\left(\vec{\nabla}\varphi\right)^2\right\} - \frac{e\hbar}{2mc}\vec{s}\,.\,\vec{\mathrm{H}} \quad \text{(énergie)}, \tag{8}$$

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{d\cos\theta}{dt} = \dfrac{e}{mc}\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\left(\vec{s}\,.\,\vec{\mathrm{H}}\right) + \dfrac{\hbar}{2m}\left\{\sin^2\theta\,\Delta\varphi + \sin 2\theta\,\vec{\nabla}\theta\,.\,\vec{\nabla}\varphi + \sin^2\theta\,\vec{\nabla}\varphi\,.\,\dfrac{\vec{\nabla}\rho}{\rho}\right\} \\ \qquad\qquad \text{(mouvement de } \theta\text{)}, \end{array}\right. \tag{9}$$

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{d\varphi}{dt} = \dfrac{e}{mc}\dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\left(\vec{s}\,.\,\vec{\mathrm{H}}\right) + \dfrac{\hbar}{2m}\left\{\dfrac{\Delta\theta}{\sin\theta} + \dfrac{\vec{\nabla}\rho}{\rho}\,.\,\dfrac{\vec{\nabla}\theta}{\sin\theta} - \cos\theta\left(\vec{\nabla}\varphi\right)^2\right\} \\ \qquad\qquad \text{(mouvement de } \varphi\text{)}, \end{array}\right. \tag{10}$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\,.\left(\rho\vec{v}_1\right) = 0 \quad \text{(équation de continuité)}, \tag{11}$$

$$\frac{\hbar}{2}\vec{\nabla}\left(\frac{\partial\psi}{\partial t} + \cos\theta\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right) - \vec{\nabla}w = 0 \quad \text{(équilibre des forces)}, \tag{12}$$

$$\begin{aligned} \mu\frac{dv_{1j}}{dt} = {} & e\mathrm{E}_j + \frac{e}{c}\left(\vec{v}_1 \wedge \vec{\mathrm{H}}\right)_j + \frac{\hbar^2}{2m}\partial_j\left(\frac{\Delta\sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}}\right) + \frac{e\hbar}{2mc}\vec{s}\,.\,\partial_j\vec{\mathrm{H}} \\ & - \frac{\hbar^2}{4m\rho}\partial_k\left(\rho\,\partial_i\vec{s}\,.\,\partial_k\vec{s}\right) \quad \text{(accélération)}, \end{aligned} \tag{13}$$

$$\left\{\begin{array}{l} \Theta_{ij} = m\rho v_{1i}v_{1j} + \dfrac{\hbar^2}{4m}\rho\,\partial_i\vec{s}\,.\,\partial_j\vec{s} + \dfrac{\hbar^2}{4m}\left(\dfrac{1}{\rho}\partial_i\rho\,\partial_j\rho - \partial_i\partial_j\rho\right) \\ \qquad\qquad \text{(tenseur énergie-quantité de mouvement)}. \end{array}\right. \tag{14}$$

Les équations (9) et (10) peuvent être bloquées en une seule

$$\frac{d\vec{s}}{dt} = \vec{s} \wedge \frac{e}{mc}\vec{\mathrm{H}} + \frac{\hbar}{2m}\vec{s} \wedge \left[\Delta\vec{s} + \left(\frac{\vec{\nabla}\rho}{\rho}\,.\,\vec{\nabla}\right)\vec{s}\right]. \tag{15}$$

5. Ces équations (7) à (15) prouvent l'identité complète entre la limite non relativiste de la représentation hydrodynamique de l'équation de Dirac et la représentation hydrodynamique de l'équation de Pauli [références ([3]), ([4])]. On trouve en plus la relation (12). Ces résultats généralisent un travail précédent d'Yvon ([5]).

(*) Séance du 14 octobre 1957.

([1]) Yvon, *J. Phys. Rad.*, 1, 1940, série VIII.
([2]) Takabayasi, *Nuo. Cim.*, III, n° 2.
([3]) Bohm, Schiller et Tiomno, paper A, *Nuo. Cim.*, supp., n° 1, 1955.
([4]) Takabayasi, *Prog. of Theo. Phys.*, 14-4, octobre 1955.
([5]) *Rev. Sci.*, 79, 1940.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une possible dissymétrie entre l'électron et le positon.* Note de M. **Bernard Jouvet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les méthodes habituelles de quantification des champs de fermions supposent un ensemble de postulats qui peuvent ne pas être tous nécessaires. On étudie le cas où la symétrie de charge est abandonnée dans la quantification. Les positons pourraient alors obéir à la statistique de Bose, contrairement aux électrons ; un effet mesurable est indiqué.

Les expériences suggérées par Lee et Yang ont révélé l'existence de processus dans lesquels la parité était violée et l'invariance de conjuguaison de la charge non satisfaite. Ces effets sont généralement interprétés comme indiquant l'existence d'une plus grande variété de couplages. Nous nous placerons ici à un point de vue différent :

Le postulat de quantification pour les champs de fermions libres exprimé par les règles d'anticommutation de Jordan et Wigner contient en effet déjà implicitement un ensemble de postulats (dont celui de symétrie de charge) qui peuvent ne pas être tous valides. Nous allons montrer qu'il est possible de donner des règles différentes de quantification des champs de fermion, satisfaisant à des postulats moins restrictifs. Le trait essentiel de cette nouvelle formulation réside dans le fait que les antiparticules peuvent satisfaire à la statistique de Bose-Einstein contrairement aux particules qui obéissent au principe d'exclusion.

Soit $\psi_\alpha(x, t)$ un champ de fermion, solution de l'équation de Dirac, qu'on peut décomposer en ondes planes orthonormées

$$\psi_\alpha(x, t) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3p \sum_{i=1,2} \mathrm{U}_{\alpha i}(p)\, b_i\, e^{i(px-\omega t)} + \sum_{i=1,2} \mathrm{V}_{\alpha i}(p)\, a_i\, e^{i(px+\omega t)}.$$

L'énergie est

$$\mathrm{P}_0 = \int d^3p\, \omega \left[\sum_{i=1,2} b_i^+(p)\, b_i(p) - \sum_{i=1,2} a_i^+(p)\, a_i(p) \right].$$

La présence du signe (—) dans cette expression impose, pour pouvoir définir le vide, le postulat d'anticommutation des opérateurs a_i^+ et a_i. Cependant seul le postulat supplémentaire de symétrie de charge de la théorie quantique (invariance de conjugaison de charge), implique que b_i^+ et b_i anticommutent. Les équations du champ classique de Dirac possédant cette invariance, ce postulat consiste en fait à imposer que le processus de quantification conduise à l'existence d'un groupe quantique correspondant au groupe classique : c'est donc le principe de correspondance qui intervient implicitement ici. Nous allons maintenant formuler la théorie en admettant que ce postulat n'est pas valable.

Nous définissons le vide par les conditions

$$a_i^+ | 0 > = 0 \quad \text{et} \quad b_i | 0 > = 0.$$

A l'inverse des conventions usuelles nous convenons d'appeler respectivement a, a^+, b, b^+, les opérateurs de création et d'annihilation de particules et d'annihilation et de création d'antiparticules; les ondes à énergie négatives sont en effet les seules nécessairement soumises au principe d'exclusion, et nous sommes expérimentalement certains que c'est bien le cas pour ce qu'il est convenu d'appeler « particule » (électron, proton, neutron).

Nous postulons

$$(1) \qquad [b_i(p), b_i^+(q)]_- = \delta(p-q); \qquad [b_i(p), b_i(q)]_- = 0,$$

$$(2) \qquad \{a_i(p), a_i^+(q)\}_+ = \delta(p-q); \qquad \{a_i(p), a_i(q)\}_+ = 0.$$

Les formules (1) expriment que les antiparticules suivent la statistique de Bose, et les formules (2) que les particules obéissent au principe de Pauli. La construction d'une représentation explicite des opérateurs a et b ne détermine pas tous les autres (anti) commutateurs, et des postulats supplémentaires doivent intervenir pour les fixer. La théorie ainsi décrite n'a pas d'analogue classique. En effet quoique les équations des champs ψ classiques et quantiques soient formellement les mêmes, les postulats (1) et (2) introduisent une dissymétrie essentiellement quantique entre particule et antiparticule. Rappelons que l'univers où nous vivons est formé de particules et non d'antiparticules ce qui est la seule dissymétrie classique observée, mais non exprimée par les équations.

Si l'on introduit ensuite des couplages, par exemple avec le photon, de la manière habituelle, on peut calculer que la plupart des effets déjà étudiés restent inchangés. Il existe cependant des cas où le postulat (1) intervient d'une façon observable; c'est par exemple le cas de la diffusion positon-positon, dans laquelle le terme d'échange (de l'élément de matrice) a le signe opposé de celui de la théorie usuelle; utilisant les notations de Jauch et Rohrlich [1], nous trouvons pour la section efficace différentielle dans le système de laboratoire

$$d\sigma = r_0^2 \left[\frac{4(\gamma+1)}{\beta^2\gamma}\right]^2 \cos\theta \, d\Omega [2 + (\gamma - 1)\sin^2\theta]^{-2} \times \left[\frac{4}{(1-x^2)^2} - \frac{4}{1-x^2}\left(1 - \frac{1}{2\gamma} - \frac{3}{4\gamma^2}\right) + \left(\frac{\gamma-1}{2\gamma}\right)^2\right].$$

Il est intéressant de noter, quoique l'expérience soit loin de pouvoir être faite, que la structure nucléaire et atomique des édifices d'antimatière serait totalement différente de celle que nous connaissons.

(1) *Theory of Photons and electrons*, 1955 (Møller scattering), p. 255.

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *Les principes physiques de l'exploitation des mesures.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Albert Pérard.

On détermine la grandeur à déduire de l'expérience, qui doit être liée à la forme de la courbe expérimentale, successivement en tous les points de cette courbe et l'on en tire une moyenne, le critère de bonne détermination étant l'allure constante prise par les autres paramètres, ensuite calculés en chaque point.

Si, comme nous l'avons indiqué dans une Note précédente [1], on savait, en pratique, exprimer d'une façon rigoureuse la régularité d'une suite de données expérimentales, on déduirait de ces données la loi expérimentale absolument exacte (parce que le calcul repose sur une analyse très profonde de la loi expérimentale), laquelle permettrait le calcul optimum de toutes ses conséquences; mais comme il n'en est rien, la détermination de la loi qu'on dit la meilleure comporte une part d'arbitraire et l'on ne peut faire reposer sur elle le calcul, le plus sûr possible, de toutes les grandeurs résultantes qu'il y a lieu de considérer. Le physicien doit chercher à utiliser les données empiriques d'une façon qui rende le résultat visé aussi peu sensible que possible aux imprécisions des mesures. Mais la procédure à suivre dépend essentiellement de la manière dont on aura relié le résultat aux mesures. Nous avions indiqué [2] une méthode précise consistant à identifier en moyenne l'expérience et la loi représentative sur autant d'intervalles partiels que ladite loi contient de paramètres indépendants, le maximum de précision étant obtenu par un fractionnement judicieux de l'intervalle expérimental. Or, ce n'est là qu'une des méthodes possibles; elle n'est applicable, avec fruit, que si le document, d'assez bonne qualité, est extrêmement riche (ce qui n'arrive jamais). D'autre part, la manière de relier l'expérience à la loi, par simple moyenne, est assez artificielle et rend le calcul trop sensible à une variation dans le fractionnement de l'intervalle, lequel devrait rester souple. Quoi qu'il en soit, l'idée essentielle à retenir est qu'il faut toujours adapter la procédure de dépouillement à la nature du résultat cherché.

Si les mesures étaient parfaites, on pourrait, d'un très petit tronçon de courbe expérimentale, déduire les grandeurs caractéristiques de la courbe. Il est donc sage de déterminer une telle grandeur à partir du nombre de points juste nécessaire et de recommencer de proche en proche, en avançant d'un point : la quantité chaque fois calculée, qui devrait théoriquement rester constante, recevra ensuite une valeur moyenne. La procédure suppose essentiellement que les imprécisions ne sont pas telles qu'elles puissent ôter leur signification à ce calcul; elles doivent n'être que des perturbations au sens scientifique ordinaire de ce terme. Il faut

bien, d'ailleurs, que ces imprécisions soient faibles, parce que, certaines fonctions $f(A)$ ayant une signification physique non moins nette que le paramètre A, les divers calculs de moyenne ainsi possibles doivent conduire à des résultats cohérents. Ce serait, d'autre part, en général, une erreur de tenter de réduire l'irrégularité des données, en sautant une ordonnée sur deux (ou plus), car on a intérêt à posséder, pour un calcul de valeur moyenne, le plus grand nombre possible de données. Ladite procédure est conforme au principe ci-dessus exposé, la nature profonde des calculs dépendant essentiellement de ce qui est cherché.

Il doit être fait, toutefois, une distinction absolue, parmi les paramètres qu'on tend ainsi à calculer; cette méthode de calcul local suppose que ledit paramètre soit une propriété liée à la forme de la courbe et non à sa position; ainsi, on peut déterminer de cette manière la constante de temps d'une exponentielle mais non sa valeur-limite donnée par l'asymptote.

Les paramètres se déterminent successivement, en commençant par celui dont le calcul est le plus simple : un paramètre lié aux données d'une façon très compliquée pourrait, du fait de l'imprécision, ne manifester sa véritable valeur qu'après un nombre de déterminations locales hors de proportion avec la richesse du document expérimental.

Le calcul de la valeur moyenne, dont nous n'avons encore rien dit, sera souvent imparfait; par suite, on introduit une valeur erronée dans les calculs ultérieurs et tout se trouvera faussé. En sorte que la bonne procédure consiste à adopter, pour le premier paramètre, une valeur approchée qu'on retouche pour que le second puisse être considéré comme constant. S'il y a plusieurs paramètres A, B, C, ... à déterminer, ou qu'on doive déterminer une fonction φ (A, B, C, ...) de ces paramètres, on part d'une valeur approchée A_0 du plus simple A et l'on en déduit les valeurs locales apparentes des paramètres suivants ou de la fonction φ; on règle alors A_0 pour rendre constant (selon le critère de moyenne qu'on aura choisi) le paramètre ou la fonction qu'on aura voulu déterminer avec le plus de précision. Si le choix de A ne donne pas une constance satisfaisante à tous les autres paramètres, c'est que le type choisi pour loi expérimentale ne convient pas.

Si l'on se propose, par exemple, de déterminer les éléments d'une loi exponentielle décroissante, on déterminera d'abord une valeur, approchée de la constante de temps, d'après trois points éloignés l'un de l'autre, pris sur le graphique; on en déduira la suite des valeurs locales de l'amplitude de l'exponentielle, qu'on rendra constante par le réglage de la constante de temps; on calculera de même la valeur-limite.

Ces diverses opérations respectent le principe d'adapter le mode de calcul à chaque problème physique.

Nous montrerons, dans un autre travail, que la moyenne à recommander est une moyenne pondérée par les coefficients du binome.

(*) Séance du 14 octobre 1957.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1226.

(2) *Publ. scient. et tech. Min. Air*, série grise, n° 71, p. 912.

ACOUSTIQUE. — *Étude d'un champ ultrasonore dans un liquide.* Note de Mlle **Bernadette Labory** et M. **Gaston Laville**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous avons étudié le champ sonore suivant la méthode de Fox et Rock (1). Un quartz de 6 cm de diamètre et 2,5 mm d'épaisseur émet dans l'eau d'une cuve à parois absorbantes. Chaque point du champ est défini par ses coordonnées x, y, z rapportées au centre O du quartz. Ox est l'axe horizontal des abscisses, y l'éloignement et z la cote. L'obstacle réfléchissant est un cylindre d'aluminium (2×2 mm) suspendu à un chariot mobile par deux fils en V qui lui imposent un déplacement de translation d parallèle à Ox. L'obstacle peut occuper un point quelconque du champ dont les coordonnées sont mesurées à 2/10e de millimètre près.

On a exploré le champ par sections droites verticales pour des abscisses x variant de 15,4 à 114,4 cm par accroissement de 10 cm (2). Pour chaque point on mesurait le déplacement d sur le micromètre oculaire d'un microscope lié au chariot. Les courbes y, d, $z =$ Cte sont les coupes horizontales du solide de diffraction relatif à x; elles ont permis de le matérialiser.

Pour la fondamentale du quartz ($N = 1,110$ MHz) ce solide est sensiblement de révolution autour de Ox. Son diamètre maximum, à peu près constant, n'excède pas 90 mm. La figure 1 représente sa méridienne pour différents x. Son volume mesure le flux d'énergie traversant la section droite du faisceau. On l'a calculé graphiquement et trouvé constant quel que soit x, à la précision près de ce calcul (quelques pour-cent). A cette fréquence l'amortissement est insensible sur un trajet de 1 m.

Aux fréquences 3,38, 5,60 et 7,0 MHz, voisines des partielles du quartz, la forme du solide se complique et la symétrie de révolution disparaît. Le calcul des volumes en devient plus incertain. Il a pourtant montré que l'amortissement devient sensible quand la fréquence croît et permis de calculer la quantité $\alpha/N^2 . 10^{17}$ dont les valeurs extrêmes (30 et 40) sont dans les limites généralement admises.

Ces observations suggèrent des remarques sur les méthodes de mesure de l'amortissement utilisant la poussée de la pression de radiation sur une palette réfléchissante. Cette poussée est égale au volume du solide de diffraction. Il faut donc que :

a. la palette soit assez large pour recevoir tout le faisceau;

b. son déplacement soit une translation et non une rotation, car celle-ci mesure le moment résultant des forces de poussée et non leur résultante générale.

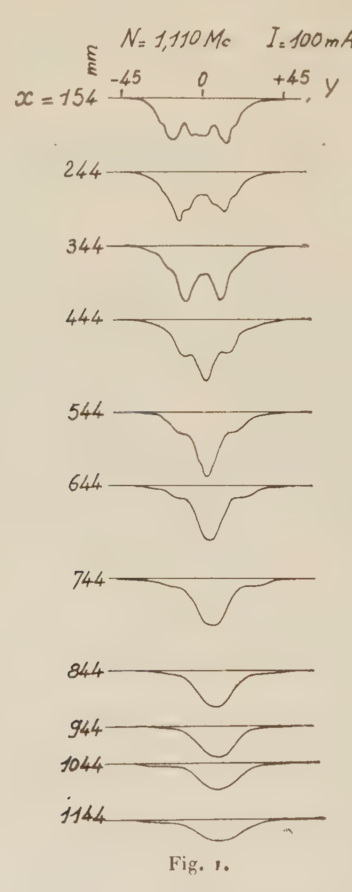


Fig. 1.

Le fait que l'amortissement est négligeable à la fréquence 1,110 MHz permet d'étudier la directivité du quartz dans un espace restreint. On a souvent admis, sans preuve, qu'il vibre en membrane-piston. Un calcul de Lord Rayleigh, souvent repris ([3]), ([4]), conduit à la formule de Born :

$$(1)\qquad J = \sin^2 \frac{k}{2}\left(\sqrt{x^2+R^2} - x\right),$$

qui donne l'intensité relative sur l'axe du faisceau. (R est le rayon de la membrane.)

En réalité cette formule est incomplète et le calcul exact de la pression de radiation donne l'expression d'aspect différent :

$$(2)\qquad J = \frac{1}{8}\left[3 + \frac{x^2}{x^2+R^2} - 2\left(1 - \frac{x}{\sqrt{x^2+R^2}}\right)\cos k\left(\sqrt{x^2+R^2} - x\right)\right],$$

Même ainsi corrigée cette formule est douteuse car elle se déduit d'un potentiel des vitesses qui convient à une membrane à deux faces vibrant symétriquement dans un milieu indéfini des deux côtés. Or un quartz adossé à une monture rigide fonctionne plutôt comme une membrane simple rayonnant dans un milieu indéfini d'un seul côté. Le potentiel qui convient, employé par Vogel et Bergassoli (5), conduit à l'expression

$$(3)\qquad J=\frac{1}{4}\left[\left(\frac{x}{\sqrt{x^2+R^2}}\cos k\sqrt{x^2+R^2}-\cos kx\right)^2+\left(\sin k\sqrt{x^2+R^2}-\sin kx\right)^2\right].$$

Cependant l'expérience ne peut décider entre ces trois formules, car en y introduisant les données de nos mesures elles donnent toutes trois des résultats numériques pratiquement égaux tant que x n'est pas trop faible (quelques centimètres) pour que les mesures aient encore un sens. On peut donc conserver la formule de Born comme la plus simple.

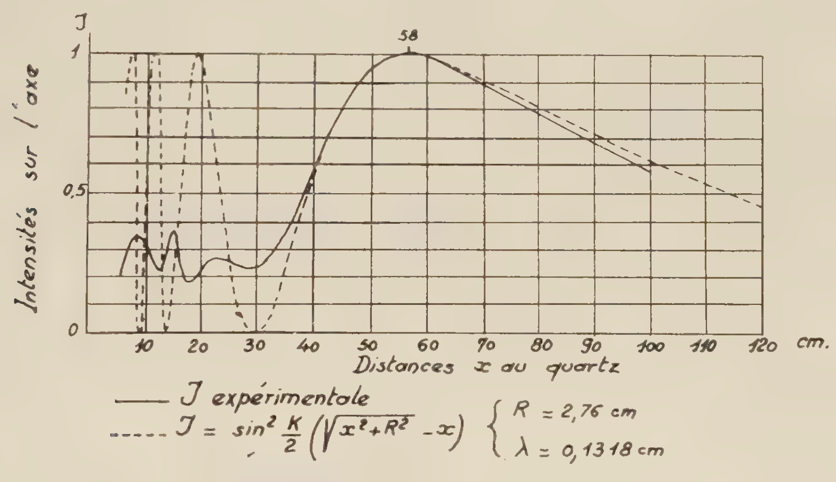


Fig. 2.

Or l'expérience ne la vérifie pas. La figure 2 représente en traits pleins la courbe de l'intensité relative mesurée sur l'axe et en traits ponctués la courbe de Born. Elles s'accompagnent à peu près au-delà du maximum principal, mais divergent notablement en deçà. Le quartz ne vibre donc pas en membrane-piston et l'on accueillera avec réserve toute méthode qui le suppose.

Nous décrirons prochainement un appareil à mesurer l'amortissement dans les liquides très absorbants, dans lequel on a cherché à éviter les causes d'erreurs que nous avons signalées.

(1) F. G. Fox et G. D. Rock, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 223; *J. A. S. A.*, 12, 1941, p. 505

(2) B. Labory, *D. E. S.*, Marseille, 1956.

(3) H. Backhaus et R. Trendelenburg, *Z. Tech. Phys.*, B. 7, 1926, p. 630.

(4) H. Born, *Z. Phys.*, B. 120, 1943, p. 383.

(5) A. Bergassoli et Th. Vogel, *Congrès International*, Marseille, 1955.

ÉLECTRONIQUE — *Calcul des fréquences de résonance d'un magnétron cylindrique à anode lisse en régime de Brillouin.* Note (*) de M. **Jean Coste**, présentée par M. Louis de Broglie.

Description de la méthode de calcul utilisée, et exposé des résultats obtenus. Discussion d'un article de L. A. Harris sur les instabilités dans les magnétrons cylindriques à anode lisse.

1. *Méthode de calcul des fréquences de résonance.* — Nous avons donné dans une Note précédente ([1]) le principe du calcul des fréquences de résonance d'un magnétron fonctionnant en régime de Brillouin. Le champ électromagnétique H. F. régnant dans le magnétron est soumis aux conditions aux limites des cavités coaxiales. Le champ dans le nuage électronique a une structure imposée par la forme des oscillations des électrons, et certaines de ses composantes et de ses dérivées subissent une variation brusque à la traversée de la surface qui limite le nuage. Un raccord doit être effectué sur cette surface entre les champs existant d'un côté dans le vide et de l'autre dans le nuage (champs qui ont été calculés au préalable pour satisfaire respectivement aux conditions aux limites sur la cathode et sur l'anode).

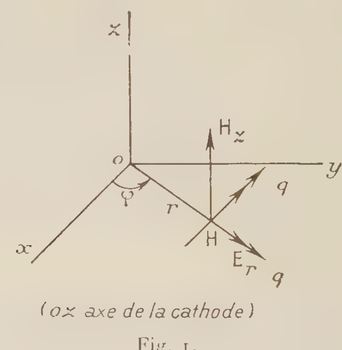
Ayant superposé au mouvement permanent de Brillouin (caractérisé par une vitesse de variation $V_0(r)$ des électrons autour de la cathode) une perturbation de la forme

$$\vec{v}_1 = \left(v_r(r)\,\vec{p} + v_\varphi(r)\,\vec{q}\right) e^{j(\omega t - n\varphi)},$$

on est conduit à un champ électromagnétique associé à la perturbation ayant les composantes E_r, E_φ, H_z chacune de la forme

$$f(r)\, e^{j(\omega t - n\varphi)}.$$

C'est-à-dire qu'on a affaire à un mode d'onde T. E. dans la cavité coaxiale d'axe Oz que constitue le magnétron.



(oz axe de la cathode)

Fig. 1.

L'intégration numérique de l'équation différentielle du 2e ordre gouvernant les oscillations électroniques dans le nuage de Brillouin permet de trouver les

solutions de l'équation aux fréquences de résonance du magnétron. Cette dernière exprime le raccord (indiqué plus haut) des deux distributions de champ à la limite du nuage.

2. *Résultats des calculs numériques.* — Les calculs conduisent à la détermination de la fonction

$$\frac{\omega}{\omega_b} = F\left(\frac{b}{a}, \frac{c}{a}, n\right),$$

$$\omega_b = = \frac{e}{m} B_0$$

(B_0 étant le champ magnétique constant appliqué).
a, rayon de la cathode;
b, rayon de la surface cylindrique limitant le nuage;
c, rayon de l'anode;
n, mode de l'onde considérée.

Nous avons considéré des valeurs de b/a telles que $1 < b/a < 2$. Nous reviendrons plus loin sur le choix de cet intervalle.

1° Les modes $n = 1$, 2, 3 ont été étudiés.

2° Dans le cas $\omega/\omega_b < 1$, on n'a trouvé de racine à l'équation aux fréquences de résonance que pour le mode $n = 1$.

3° Dans le cas $\omega/\omega_b > 1$, l'équation différentielle des oscillations présente une singularité dans l'intervalle $1 < r/a < 2$. On n'a pas trouvé de racine à l'équation des fréquences de résonance avant la singularité.

4° Seul le mode $n = 1$ a été étudié en détail. Les courbes tracées avec le paramètre c/a ont l'allure suivante : (c/a pouvant varier de 2 à $+\infty$).

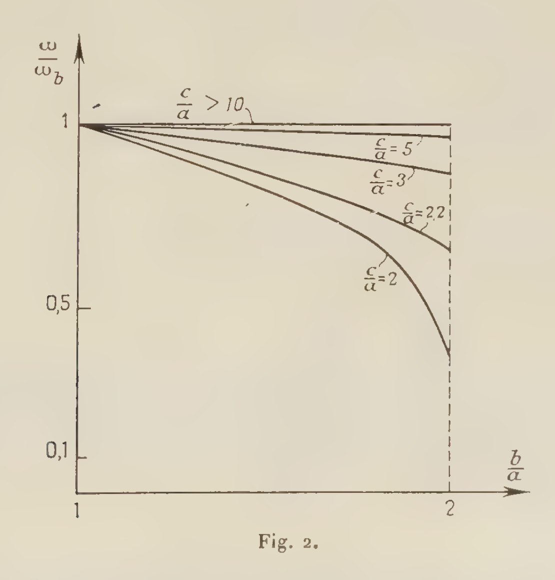


Fig. 2.

5° Le mode $n = 0$, sans être impossible, est inaccessible au calcul de perturbation utilisé.

3. *Discussion de l'article de L. A. Harris.* — L. A. Harris a publié en 1952 une analyse théorique du problème dans un article (²) intitulé : *Instabilities in the smooth anode cylindrical magnetron.*

Ce travail, quoique réalisé au moyen d'une méthode de calcul et d'un formalisme différents des nôtres, conduit à la même équation différentielle des oscillations électroniques. L'auteur s'est limité toutefois au calcul des fréquences de résonance dans un magnétron à cathode filiforme ($a \rightarrow 0$), et il a alors obtenu des valeurs imaginaires de ces fréquences. D'où il conclut à l'instabilité du régime électronique permanent postulé dans son calcul, c'est-à-dire du régime de Brilloiun.

Nous voulons remarquer, en premier lieu, que la description utilisée par Harris du régime permanent comporte une densité électronique constante dans toute l'épaisseur du nuage et une vitesse angulaire des électrons également constante. Cette approximation du régime de Brillouin n'est correcte que si l'on suppose de grandes valeurs du rapport r/a (r, distance à la cathode). Or l'étude expérimentale des régimes statiques (³) laisse précisément penser que le domaine de stabilité du régime de Brillouin est limité à $r = 2a$, domaine dans lequel on doit tenir compte de la variation de densité et de vitesse angulaire. Aussi, tandis que Harris s'est placé dans le cas $b/a = \infty$ où le nuage de Brillouin tournerait théoriquement comme un corps solide autour de la cathode, nous avons préféré considérer, en suivant les indications des expériences statiques citées plus haut, des nuages d'épaisseurs inférieures au rayon de la cathode et dans lesquels densité et vitesse angulaire ne sont pas uniformes.

En second lieu, nous croyons avoir relevé dans l'article de Harris une erreur de signe dans la formule (38). Compte tenu de cette erreur, l'équation finale aux fréquences de résonance serait modifiée et conduirait à des valeurs réelles des fréquences. Autrement dit, même dans l'hypothèse $b/a = \infty$ on ne pourrait conclure dans ce raisonnement à l'instabilité du régime de Brillouin.

(*) Séance du 14 octobre 1957.
(¹) J. Coste et J. L. Delcroix, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 87-90.
(²) *J. Appl. Phys.*, 23, n° 5, mai 1952, p. 562-567.
(³) J. L. Delcroix, *Thèse Doct. ès sciences*, Université de Paris, juin 1953.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Un banc d'optique ionique pour l'étude de lentilles magnétiques quadrupolaires et de déflecteurs magnétiques destinés aux accélérateurs de particules.* Note (*) de M. **Albert Septier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les lentilles magnétiques quadrupolaires, et en général tous les dispositifs de déflexion ou de focalisation utilisés dans la technique des accélérateurs de particules de hautes énergies, sont de grandes dimensions et

fonctionnent avec des distances focales allant de quelques centimètres à plusieurs mètres. Le cercle de gorge des lentilles, ou les entrefers, ont plusieurs centimètres, et cependant, par raison d'économie, le faisceau de particules accélérées doit occuper le plus grand espace possible : ce sont là des conditions bien différentes de celles de l'optique électronique classique où l'on n'utilise que des faisceaux voisins de l'axe.

Le calcul des éléments optiques s'effectue de façon approchée en utilisant des modèles simples de répartition de champ permettant l'intégration des équations du mouvement. Le calcul des aberrations est particulièrement ardu ([1]), et ne peut guère tenir compte de tous les termes perturbateurs, en particulier pour les rayons très éloignés de l'axe (ou du plan de symétrie) qui traversent les champs de fuite fortement influencés par les effets de bord des électrodes. Il est donc difficile de prévoir l'importance de ces aberrations, et jusqu'à présent, une mesure directe est seule capable d'en déterminer très sûrement la forme et la grandeur : c'est dans ce but que nous avons construit et utilisé le banc d'optique ionique décrit plus loin.

Tout d'abord les systèmes à étudier doivent être alimentés dans des conditions aussi voisines que possible de celles de leur emploi dans l'accélérateur. Dans ce but, nous avons remplacé les particules légères de haute énergie, qui doivent être focalisées en réalité, par *des ions lourds d'énergie plus faible, accessibles au laboratoire* (50 à 150 keV). Pour tous les dispositifs magnétiques, en effet, et des particules de même charge, la convergence dépend du facteur $(M_0\Phi)^{1/2}$, où M_0 est la masse au repos et Φ le potentiel accélérateur ayant subi la correction relativiste $[\Phi = \Phi_0(1 + \varepsilon\Phi_0)$, avec $\varepsilon = e/2\,M_0c^2]$. Il faut pouvoir ensuite disposer de faisceaux de formes et de dimensions variables, en particulier de faisceaux de révolution divergents ou parallèles, abordant le système avec un diamètre pouvant atteindre 10 cm, ou de faisceaux laminaires. Il faut enfin que ces faisceaux malgré leurs grandes dimensions, soient isogènes, sans aberrations. Ces deux dernières conditions nous ont fait rejeter les dispositifs optiques utilisés sur les bancs d'optique électronique classiques.

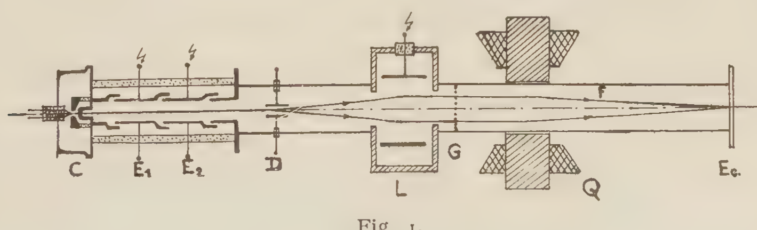


Fig. 1.

Le banc proposé est purement électrostatique, et peut fonctionner avec des ions de masse quelconque (ou des électrons). Il comprend essentiellement (*fig.* 1) :

— Une source d'ions thermiques alcalins C pouvant délivrer 100 μA d'ions pratiquement monocinétiques, par simple chauffage d'une sphérule d'alumino-silicate convenable [2]; nous disposons ainsi d'ions Li_7, Na_{23}, K_{40}, Rb_{85} et Cs_{133}.

— Un tube accélérateur à plusieurs électrodes fournissant un pinceau d'ions de 2 mm de diamètre légèrement convergent; l'une des électrodes E_2, est à un potentiel réglable, et forme un spot de quelques dixièmes de millimètre, à 50 cm environ de la sortie du tube.

— Un déflecteur D à champ tournant, qui transforme ce pinceau en un faisceau creux divergent, d'ouverture réglable allant facilement jusqu'à 1/10e; il se compose de six tiges alimentées à partir du réseau triphasé préalablement filtré. C'est ce faisceau creux de section circulaire qui va traverser les lentilles étudiées, soit directement (le sommet du cône sert alors d'objet réel), soit après avoir été rendu parallèle à l'axe par une lentille électrostatique faible L. Par variation des tensions d'alimentation, on peut obtenir des faisceaux laminaires, ou même injecter le pinceau original sous des angles et des directions données.

— La lentille L, du type unipotentiel symétrique, à électrode centrale épaisse, est située à 1 m de D; elle est percée de trous de grand diamètre et rend possible actuellement l'utilisation de faisceaux de forte section (7 à 8 cm). Un potentiomètre haute tension fournit à l'électrode centrale une tension variable. Cette lentille, utilisée dans de telles conditions, possède une aberration d'ouverture importante, mais *l'utilisation d'un faisceau creux, peu épais, permet de la négliger*; il suffit de retoucher légèrement la tension pour maintenir les caractéristiques du faisceau émergent lorsque son rayon varie. Une grille de pas 5 mm, placée à la sortie de L fournit un contrôle précis du parallélisme (ou de l'ouverture) du faisceau, par simple mesure de l'écartement de l'ombre des fils sur l'écran fluorescent.

— Une enceinte à vide, formée d'éléments de tube de 80 mm de diamètre, facilement démontable, qui traverse le système à étudier Q et permet d'allonger le banc à volonté. La longueur totale peut atteindre 6 m.

— Enfin, l'écran fluorescent d'observation, qui est photographié de l'extérieur. Les ions détruisent rapidement la substance fluorescente, surtout lorsqu'on travaille au voisinage d'un cross over ou d'une focale, et exigent un support d'écran à forte conductivité superficielle. Une étude de nombreuses substances et de plusieurs supports a permis de mettre au point un écran observable par transmission, de bonne luminosité, et résistant pendant plusieurs dizaines de minutes, avec des courants de l'ordre du microampère : il est formé de willémite, déposée en couche très mince, sans liant sur une plaque de verre, à surface conductrice [3], dont

le coefficient de transmission lumineuse dépasse 95 %. Les photographies sont prises en instantané sur film « Ilford hypersensitive ».

Nous avons étudié avec ce banc, les lentilles quadrupolaires magnétiques décrites précédemment ([4]), dont nous connaissons parfaitement les propriétés magnétiques. Ces lentilles, dont nous rappelons les caractéristiques mécaniques : $2a = 80$ ou 120 mm, $l = 150$ mm, $n = 627$ spires par pôle, sont destinées à fonctionner par paire, avec un écartement de 50 cm,

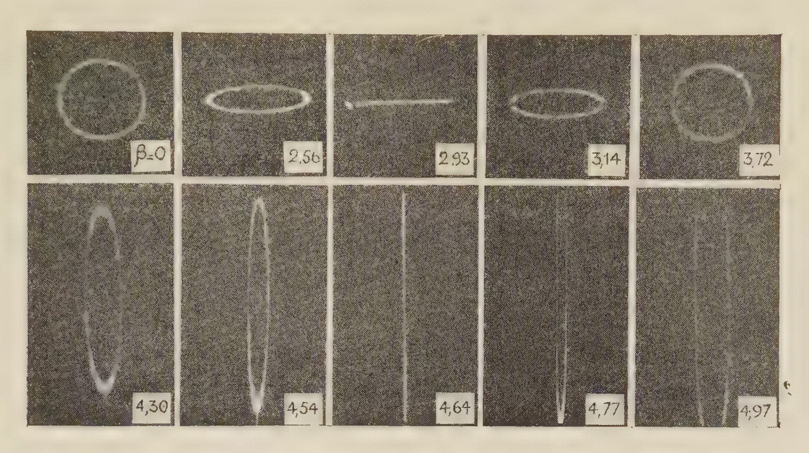


Fig. 2.

une distance focale allant de 2 m à 50 cm environ, et des faisceaux pouvant atteindre 7 cm de diamètre. L'utilisation d'un faisceau creux permet, à partir d'un faisceau de révolution ayant traversé la grille, de suivre la marche de rayons bien déterminés et d'obtenir, pour différentes valeurs du diamètre du faisceau incident, la forme exacte du faisceau au voisinage des lignes focales; la figure 2 donne l'aspect de la section d'un faisceau creux circulaire après traversée du système, sur l'écran situé à 50 cm de la deuxième lentille, pour différentes excitations caractérisées par le paramètre β, défini dans les publications précédentes. Nous donnerons prochainement les résultats des mesures concernant les éléments du premier ordre et les aberrations.

(*) Séance du 14 octobre 1957.

([1]) M. Y. Bernard et J. Hue, *Comptes rendus*, 243, 1955, p. 1852.

([2]) G. Couchet, *Ann. de Phys.*, 9, 1954, p. 791.

([3]) Préparés par M. Peyches et le Laboratoire de la Compagnie de Saint-Gobain.

([4]) A. Septier, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1297.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Dispersion anormale de monocristaux d'iodure mercurique rouge.* Note (*) de M. **Manuel Sieskind**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Des monocristaux de faible épaisseur d'iodure mercurique rouge, perpendiculaires à l'axe, étudiés en lumière réfléchie, présentent un spectre cannelé de lames minces convergeant vers le bord de l'absorption continue. Ce spectre cannelé est utilisé pour l'étude de la dispersion anormale.

Les cristaux d'iodure mercurique rouge de quelques microns d'épaisseur, perpendiculaires à l'axe, examinés aux températures ordinaires (20° C) et de l'azote liquide en ébullition (77° K) présentent une absorption continue limitée vers les plus grandes longueurs d'onde par un bord d'absorption ([1]).

Examinés en lumière réfléchie, ces cristaux nous ont permis d'observer un spectre cannelé de lames minces, dont les franges convergent vers le bord d'absorption. Ces franges permettent d'étudier la dispersion anormale au voisinage de ce bord.

Nous avons mesuré la position des franges noires et brillantes fournies par divers échantillons. Dans l'un des cas, nous avons pu observer jusqu'à 100 franges dans un intervalle de 1000 Å.

L'indice de HgI_2 étant connu pour plusieurs longueurs d'onde ([2]), nous avons pu raccorder nos mesures aux données connues précédemment. Ceci nous a permis de calculer l'indice à 0,003 près.

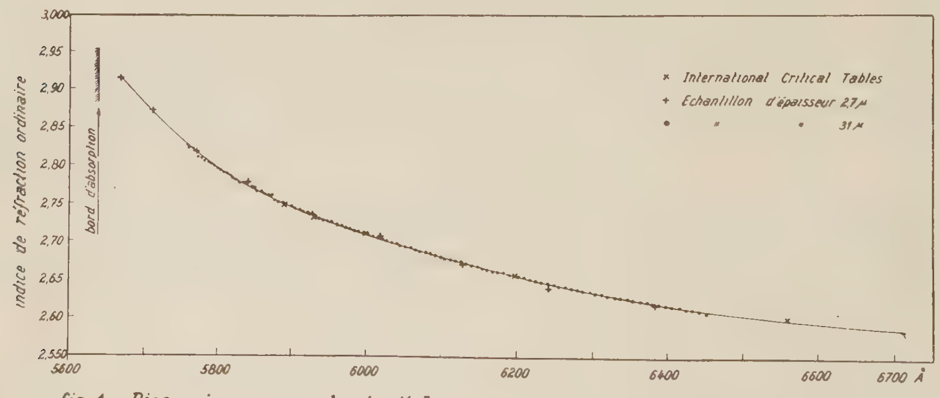


fig-1. Dispersion anormale de HgI_2 rouge perpendiculaire à l'axe à 20°C.

La courbe obtenue à 20° C est représentée sur la figure 1. On constate que l'indice de réfraction varie peu dans la partie du spectre éloignée de la bande d'absorption, mais croît très rapidement au voisinage de celle-ci.

A basse température (77° K), l'indice de réfraction n'est pas connu en

valeur absolue. Nous n'avons pu déduire des spectres cannelés étudiés qu'une variation relative de l'indice. Les ordonnées concernant cette courbe sont des unités arbitraires. A cette température, la bande d'absorp-

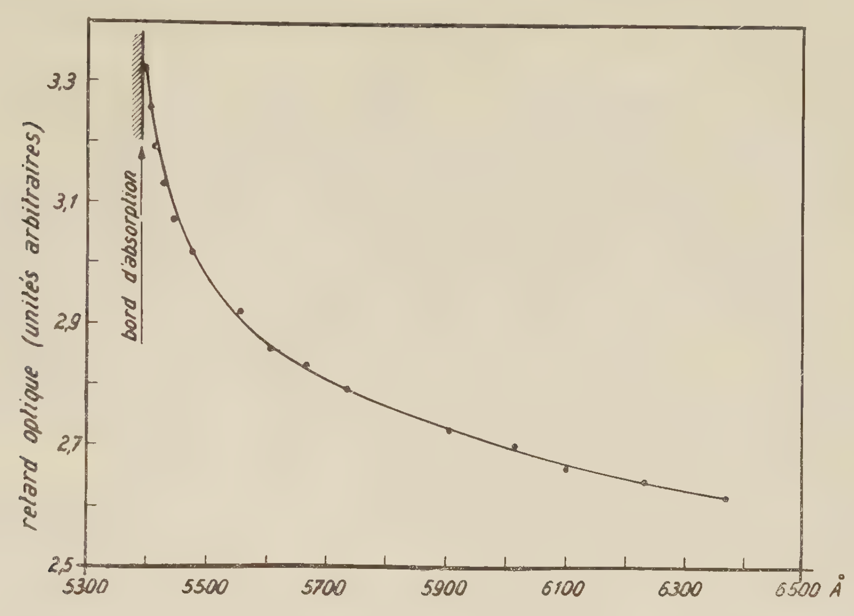


fig-2. Dispersion anormale de HgI_2 rouge perpendiculaire à l'axe à 77°K.

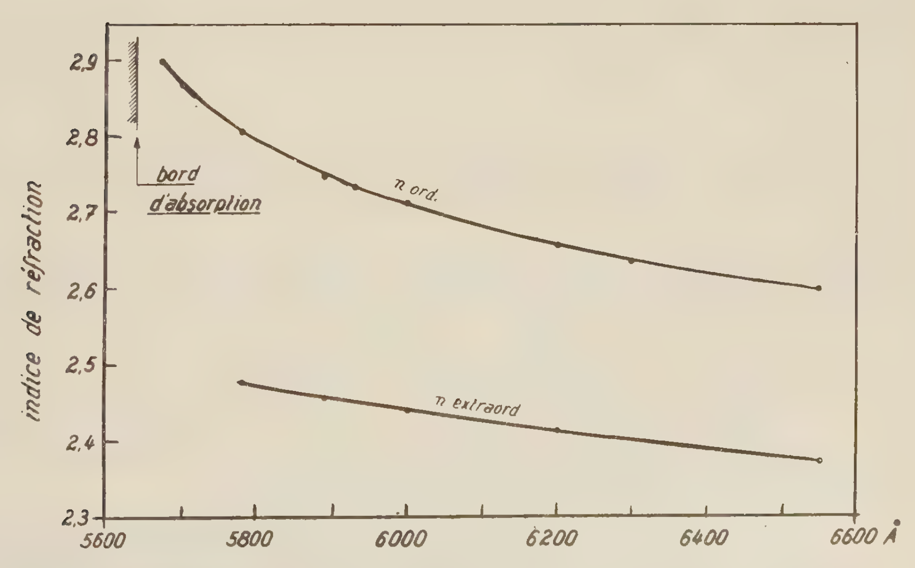


fig.-3. Comparaison des courbes de variation des indices ordinaire et extraord. de HgI_2 rouge à 20°C.

tion du cristal commence plus brusquement. Par ailleurs, elle se déplace vers les courtes longueurs d'onde quand la température décroît. De ce fait, nous avons pu observer des franges plus près du bord d'absorption et dans une région spectrale de plus courte longueur d'onde qu'à la température ordinaire. La variation relative de l'indice est représentée sur la figure 2.

Des résultats analogues ont été obtenus pour d'autres substances ([3]).

Remarquons pour terminer, que nous n'avons jamais observé de spectres cannelés avec des cristaux orientés parallèlement à l'axe optique, la surface des cristaux obtenus étant souvent imparfaite. L'allure très différente des courbes de variation des indices ordinaire et extraordinaire ([2]) entre les longueurs d'onde 5 700 et 6100 Å (*fig.* 3) est une indication en faveur du dichroïsme de l'iodure mercurique rouge ([1]).

(*) Séance du 14 octobre 1957.

([1]) Au sujet du dichroïsme, *voir* S. Nikitine et M. Sieskind, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1324; M. Sieskind et S. Nikitine, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 659.

([2]) *International Critical Tables*, 7, p. 21.

([3]) S. Nikitine et G. Perny, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2298; S. Nikitine et R. Reiss, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 74.

(*Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps solide, Institut de Physique, Strasbourg.*)

RAYONS X. — *Diffraction de rayons X mous produite par deux réseaux concaves successifs.* Note (*) de M. **Pierre Jaeglé**, présentée par M. Armand de Gramont.

On établit le terme général de la série dont la somme donne l'amplitude en un point de la tache de diffraction. Applications numériques pour trois groupes de valeurs des paramètres. Rôle d'un diaphragme sur la tache intermédiaire.

Les spectres de rayons X mous de longueur d'onde supérieure à 20 Å environ sont étudiés au moyen de réseaux optiques travaillant en incidence rasante. On se sert généralement de réseaux concaves. Il paraît possible d'augmenter le pouvoir de résolution des spectrographes en utilisant deux réseaux en série. L'utilisation de deux réseaux plans augmente en effet la dispersion sans élargir la figure de diffraction; cependant la concavité introduit des aberrations qui modifient la répartition des éclairements dans l'image finale.

Pour tenter de prévoir l'effet de l'adjonction d'un deuxième réseau, nous avons entrepris le calcul de cette répartition, la source étant ponctuelle, les rayons considérés cheminant au voisinage du plan des cercles de Rowland; dans le cas envisagé l'aberration sphérique intervient donc seule ([1]).

Soit $W(\alpha)$ la fonction donnant la répartition de l'amplitude lumineuse dans l'image d'ordre m d'une source ponctuelle diffractée par un réseau concave R_1 (*fig.* 1). Si un deuxième réseau R_2 diffracte cette image prise comme source,

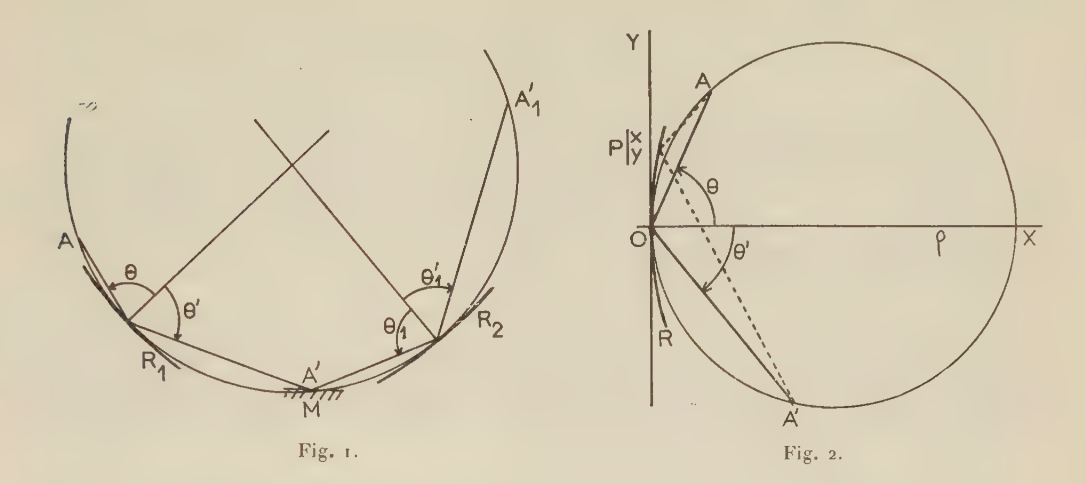


Fig. 1. Fig. 2.

la contribution d'un point α de l'image intermédiaire A' à l'amplitude en un point α' de l'image finale A'_1 (*fig.* 3, 4 et 5) s'écrira $u(\alpha, \alpha') = W(\alpha)\, W_1(\alpha' - g\alpha)$, où g est un coefficient qui joue le rôle du grandissement. L'amplitude totale au point α' sera

$$U(\alpha') = \int_{-a}^{+a} u(\alpha, \alpha')\, d\alpha, \tag{1}$$

où $2a$ représente la largeur effectivement utilisée de l'image intermédiaire. L'intensité est alors donnée par $I = U . U^{\star}$.

Si le point source se trouve sur le cercle de Rowland, la fonction W peut se mettre sous la forme (²) :

$$W(\alpha, H) = w(\alpha, H) - w(\alpha, -H), \qquad \text{avec} \quad w(\alpha, H) = \int_0^H e^{i(\alpha\eta + \eta^4)}\, d\eta,$$

les grandeurs α, η, H étant définies de la façon suivante (*fig.* 2) :

$$\alpha = \frac{2\pi\beta \cos\theta'\, d\theta'}{\lambda}, \qquad \eta = \frac{y}{\beta}, \qquad H = \frac{Y}{\beta},$$

avec

$$\beta = \left[\frac{4\lambda\rho^3}{\pi(\mathrm{tg}\,\theta \sin\theta + \mathrm{tg}\,\theta' \sin\theta')}\right]^{\frac{1}{4}}$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement.

Le développement de $w(\alpha, H)$ en série permet d'écrire

$$W(\alpha, H) = H\left(1 + \ldots + i^{2q+p}\frac{\alpha^{2q} H^{2(q+2p)}}{(2q + 4p + 1)(2q)!\,p!} + \ldots\right).$$

En développant de même $W_1(\alpha' - g\alpha, H_1)$ et en posant $g\alpha = \alpha_1$ on obtient finalement

$$(2) \qquad u(\alpha') = HH_1\left(1 + \ldots + i^{2q+p+2r+s} \times \frac{\left(\frac{1}{g}\right)^{2q} H^{2(q+2p)} H_1^{2(r+2s)} \alpha_1^{2q} (\alpha' - \alpha_1)^{2r}}{(2q+4p+1)(2r+4s+1)(2q)!(2r)!p!s!} + \ldots\right).$$

En vue d'applications pratiques il est utile de préciser la position relative des réseaux. Nous supposons que les deux cercles de Rowland sont confondus (*fig.* 1), ce qui implique l'égalité des courbures, les pas pouvant être différents. On voit que dans ce cas on a

$$(3) \qquad H\beta = H_1\beta_1.$$

Si les réseaux n'ont pas la même courbure mais si le sommet du deuxième réseau se trouve sur le cercle de Rowland relatif au premier, cette relation reste valable en première approximation.

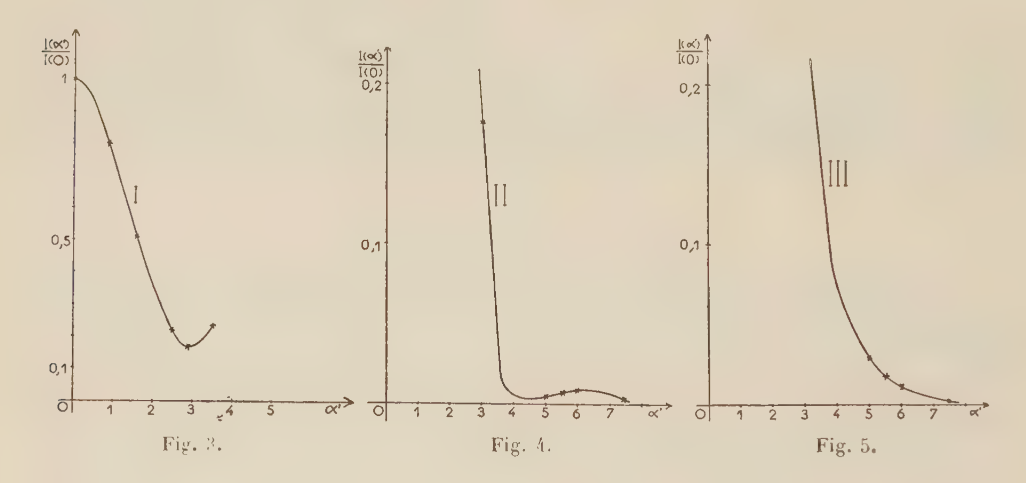


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

D'autre part $g = \alpha_1/\alpha = \beta_1 \cos\theta'_1\, d\theta'_1/\beta \cos\theta'\, d\theta'$; en supposant que le système réfléchissant M s'écarte peu du cercle de Rowland, ce qui est vérifié lorsqu'on travaille en incidence rasante, l'égalité : $d\theta_1 = d\theta'$ avec $\cos\theta_1\, d\theta_1 + \cos\theta'_1\, d\theta'_1 = 0$ donne

$$(4) \qquad g = \frac{\beta_1 \cos\theta_1}{\beta \cos\theta'}.$$

Nous posons : $N = \cos\theta'/\cos\theta_1$, $M = \beta/\beta_1$. Tenant compte des relations (2), (3), (4), la relation (1) devient alors

$$U(\alpha') = HH_1\left(1 + \ldots + i^{2q+p+2r+s} \frac{N^{2q} M^{2(q+r+2s)} H^{2(q+2p+r+2s)}}{(2q+4p+1)(2r+4s+1)(2q)!(2r)!p!s!} \times \frac{1}{2a}\int_{-a}^{+a} \alpha_1^{2q} (\alpha' - \alpha_1)^{2r}\, d\alpha_1.\right.$$

Nous avons effectué un premier calcul numérique de cette série pour les valeurs $N=1,15$, $M=1$, $H=1$, $a=3$, que l'on obtient par exemple avec un rayonnement de longueur d'onde 50 Å reçu par un réseau de 500 traits/mm, sous une incidence de 83°, l'image intermédiaire étant diaphragmée au niveau du premier minimum. La série convergeant lentement il faut calculer un grand nombre de termes. Les résultats obtenus ont servi à établir la courbe I (*fig.* 3) où l'on a porté en abscisses les valeurs de α' et en ordonnées celles de $I(\alpha')/I(0)$.

Les calculs numériques ont été poursuivis pour d'autres valeurs des paramètres au moyen de l'ordinateur 704 de la Compagnie I. B. M. Les courbes II et III (*fig.* 4 et 5) correspondent toutes deux à $M=0,84$, $N=0,75$, $H=1$, et respectivement à $a=3,2$ et à $a=5,6$; ces valeurs sont obtenues pour $\lambda=50$ Å, $\theta=87°$, $\theta_1=82°57'$, le réseau ayant 576 traits/mm. Pour $a=3,2$ l'image intermédiaire est diaphragmée à la largeur correspondant à la mi-hauteur du maximum central et pour $a=5,6$ au niveau du premier minimum. Les termes de la série sont calculés avec une précision relative de 10^{-6}; le nombre de termes ajoutés étant de l'ordre de 2000 la précision sur $I(\alpha')/I(0)$ est supérieure à 10^{-2}.

La comparaison des courbes II et III montre que le diaphragme placé sur la tache intermédiaire est susceptible de modifier notablement la forme de la figure de diffraction. Un calcul effectué dans le cas d'une tache intermédiaire diaphragmée au niveau de son deuxième minimum, les autres conditions étant les mêmes que précédemment, renforce cette conclusion. Les valeurs obtenues ne permettent pas d'établir complètement la courbe correspondante mais il semble que l'on soit en présence d'un maximum central très peu accusé, les maxima secondaires contenant la plus grande partie de l'énergie lumineuse.

(*) Séance du 14 octobre 1957.

(1) H. G. BEUTLER, *J. Opt. Soc. Amer.*, 35, 1945, p. 311; M. MONTEL, *Thèse*, Paris, 1957.

(2) J. E. MACK, J. R. STHEN et B. EDLEN, *J. Opt. Soc. Amer.*, 22, 1932, p. 245.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectre des rayons γ dus à la diffusion inélastique dans le fer des neutrons de* 2,5 MeV. Note (*) de MM. **PHILIPPE ÉBERHARD, JAGADISH GARG** et **BÈCHIR TORKI**, présentée par M. Francis Perrin.

Le spectre des rayons γ émis lors de la diffusion inélastique des neutrons de 2,5 MeV dans le fer a été mesuré avec un cristal de NaI(Tl). Les valeurs des énergies trouvées sont : 0,845, 1,25, 1,40, 1,70, 1,83 et 2,15 MeV.

Dispositif expérimental. — La figure 1 montre le dispositif expérimental. Des neutrons d'énergie 2,5 MeV ont été produits en utilisant la réaction $D(d, n)He^3$. Un générateur électrostatique SAMES accélère des deutérons à 300 keV, en présentant un courant maximum de 500 μA. Ces deutérons bombardent d'autres deutérons préalablement adsorbés dans une feuille d'aluminium.

Le diffuseur est un anneau de fer de dimensions : diamètre extérieur, 9,4 cm; diamètre intérieur, 5,4 cm; épaisseur, 2 cm. Il entoure le cristal de NaI(Tl).

Les photons émis lors de la diffusion inélastique des neutrons se manifestent dans un cristal cylindrique de NaI(Tl) de 2,5 cm de diamètre et de 2,5 cm

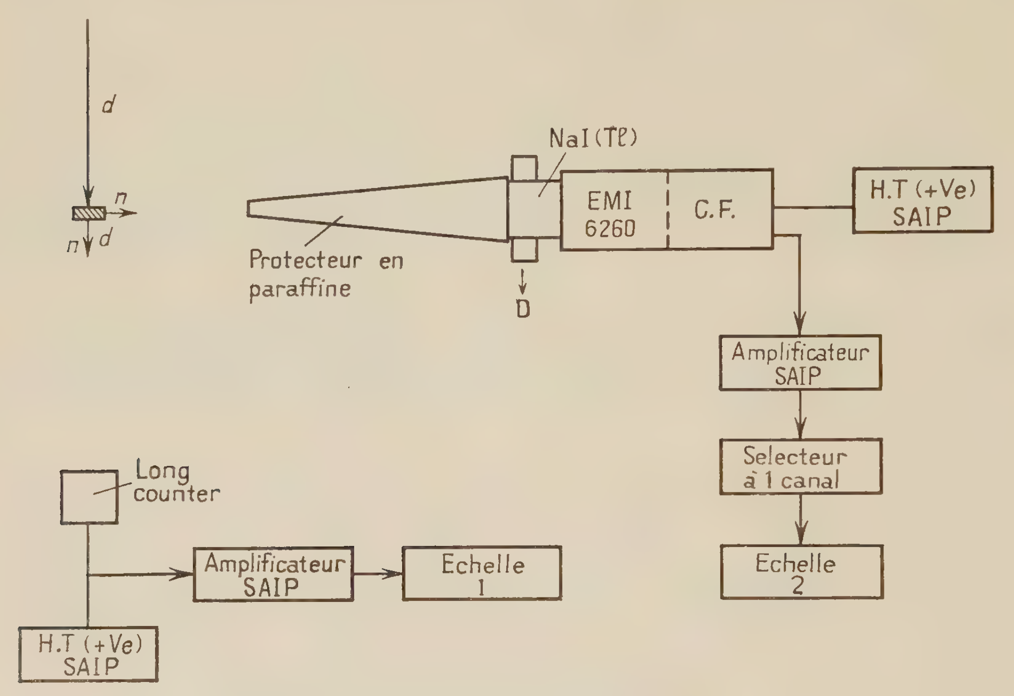


Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental.

de hauteur. Le cristal est appliqué sur la fenêtre d'un photomultiplicateur EMI 6260. Pour obtenir une réponse linéaire jusqu'à 2,62 MeV, nous avons limité à 8 le nombre d'étages d'amplification. La résolution du spectromètre, définie par la largeur à mi-hauteur du pic photoélectrique, est de 8 % pour les rayons γ de 1,12 MeV du ^{65}Zn. La linéarité en énergie a été vérifiée avec les sources suivantes : ^{22}Na (0,51 MeV; 1,28); ^{137}Cs (0,66); ^{65}Zn (0,51; 1,12); ^{134}Cs (0,79); ^{60}Co (1,17; 1,33); Rd Th (2,62 MeV). Il y a proportionnalité à 1 % près entre l'énergie des photons et l'abscisse du pic photoélectrique correspondant.

Un long-compteur, dans une direction de 90° par rapport au diffuseur, a été utilisé comme moniteur du flux de neutrons.

Bruit de fond. — Nous avons étudié la forme et l'intensité du bruit de fond provenant de l'interaction des neutrons avec le cristal et avec la matière environnante.

Nous avons trouvé que le bruit de fond a une allure générale exponentielle, avec des raies à 0,62, 0,85 et 1,50 MeV. Nous avons admis, pour l'instant, comme Griffiths [1], un bruit de fond exponentiel que nous avons estimé (*fig.* 2,

courbe pointillée) suivant la courbe expérimentale obtenue avec le diffuseur de fer.

Résultats. — Les figures 2 et 3 montrent le spectre des rayons γ de la diffusion inélastique des neutrons dans le fer. Des pics photoélectriques correspondant aux raies d'énergie : 0,845, 1,25, 1,40, 1,70, 1,83 et 2,15 MeV

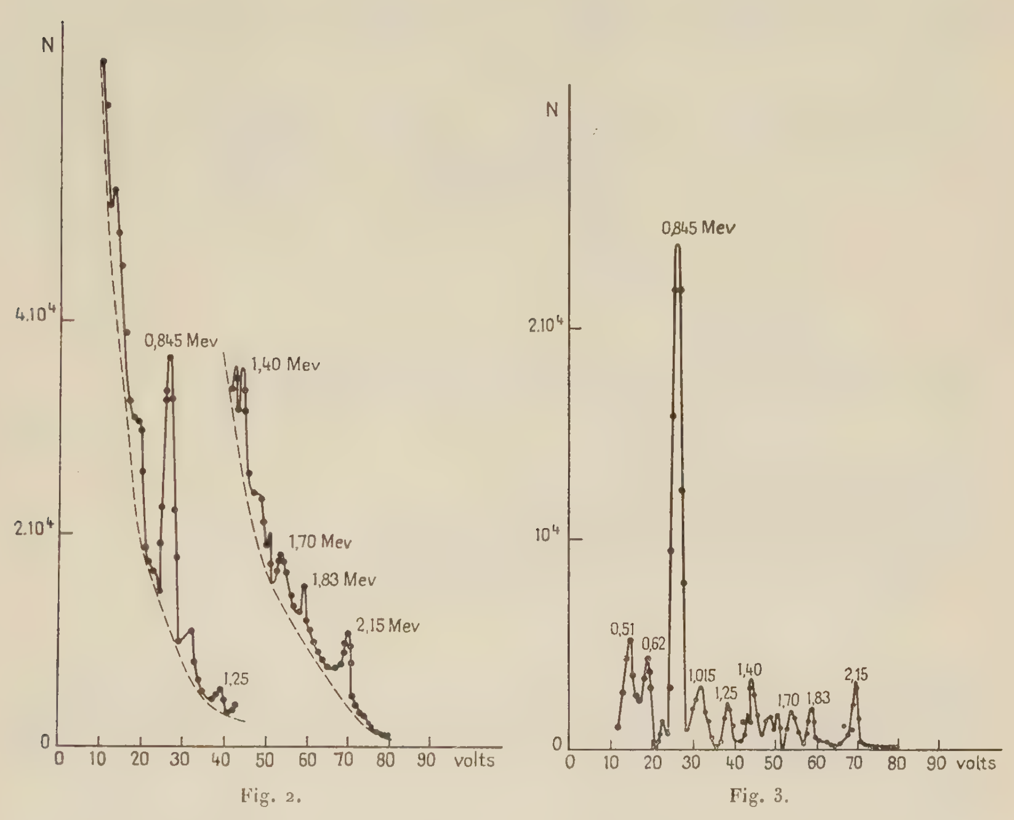


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Spectre γ de la diffusion inélastique dans le fer.

Fig. 3. — Spectre γ de la diffusion inélastique des neutrons dans le fer auquel on a retranché le bruit de fond

sont mis en évidence très clairement. Le pic d'énergie 1,62 MeV peut être dû à la création de pairs à partir des γ de 2,15 MeV avec la perte d'un photon d'annihilation. Le pic de 1,51 MeV n'est probablement pas un pic photoélectrique caractéristique. Le pic à 0,62 MeV s'explique, suivant les travaux de Van Lœf (²) par la diffusion inélastique des neutrons dans l'iode. Le pic à 0,51 MeV peut être un pic d'annihilation. Selon Day (³) le pic de 1,015 MeV peut provenir de la désexitation de l'aluminium qui sert de protection pour le cristal.

Le tableau ci-après résume les résultats trouvés par d'autres expérimentateurs et par nous-mêmes :

Énergies des raies γ trouvées (E_n indique l'énergie des neutrons incidents)

Griffiths ([1]) $E_n = 4,5$ MeV (MeV).	Day ([3]) 2,5 (MeV).	Rothman ([4]) 3,5 (MeV).	Expérience actuelle 2,5 (MeV).
–	0,123	–	–
0,85	0,845	0,845	0,845
1,20	1,241	1,23	1,25
–	1,405	–	1,40
1,73	–	–	1,70
–	–	1,80	1,83
2,05	2,18	2,10	2,15
–	2,30	–	–
2,50	–	–	–
3,52	–	–	–

D'autres mesures sont en cours avec un dispositif amélioré.

(*) Séance du 7 octobre 1957.
(1) *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 579.
(2) Van Loef et Lind, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 103.
(3) *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 908; *Id.*, 102, 1956, p. 774.
(4) Rothman, Hans et Mandeville, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 83.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des énergies d'association par l'étude des spectres électroniques d'absorption dans les solvants mixtes.* Note (*) rectificative de M. **Louis Bellon**, présentée par M. Paul Pascal.

Reprenant l'interprétation du modèle adopté dans la Note présentée le 21 janvier 1957 et insérée dans les *Comptes rendus* du 28 janvier, page 592, l'auteur a été amené à remplacer l'équation

$$\frac{x_{AB}}{x_{B(s)}} = \frac{x_A}{x_s}\,\frac{1}{z}\,e^{-2\frac{\Delta E''}{RT}}.$$

par l'équation

$$\frac{x_{AB}}{x_{B(s)}} \neq \frac{x_A}{x_s}\,\frac{1}{z}\,e^{-\frac{\Delta E''}{RT}}.$$

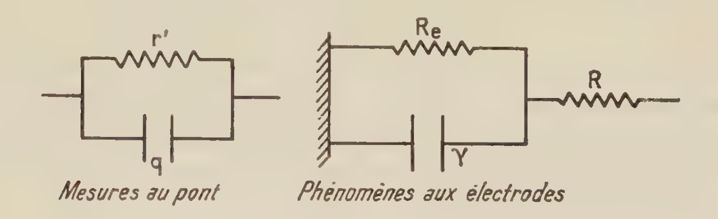
Il en résulte que les valeurs numériques de $\Delta E''$ doivent être multipliées par 2.

(*) Séance du 14 octobre 1957.

ÉLECTROCHIMIE. — *Calcul de l'impédance d'une cellule électrolytique au moyen du diagramme de Smith* (1). Note (*) de MM. **Claude Chalin** et **Élie Picard**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans deux Notes précédentes (2), (3), nous avons indiqué quelques résultats concernant l'influence de différents facteurs sur l'impédance d'une cellule électrolytique.

Il nous a paru intéressant d'indiquer l'adaptation d'une méthode graphique simplifiant considérablement les calculs numériques. Les mesures au pont et les phénomènes aux électrodes sont représentés par



L'équation donnant R_e et γ en fonction de R, r' et q est la suivante :

$$-1+\frac{1}{\frac{R}{r'}+jqR\omega}=\frac{1}{\frac{R}{R_e}+j\gamma R\omega}.$$

Le diagramme de Smith donne les solutions des problèmes de transmissions dans les lignes électriques.

Soit Z l'impédance d'entrée ; Z_c l'impédance caractéristique ; ρ le coefficient de réflexion du champ électrique ; on pose $z=Z/Z_c=r+js$ et $\rho=e^{-2(u'+jv')}=R'+jX'$. Un calcul classique donne $z=(1+\rho)/(1-\rho)$ ou $z+1=2/(1-\rho)$. Cette transformation est une inversion de centre ($R'=+1$, $X'=0$) de puissance 2 suivie d'une symétrie par rapport à l'axe réel.

Les coordonnées du plan complexe des ρ sont alors transformées :

1° les unes $R'=$ const. en des cercles centrés sur l'axe réel, le coupant aux points $+1$ et $(-1+R')/(1+R')$ et de rayon $1/(1+R')$;

2° les autres $X'=$ const. en des cercles centrés sur la droite $R'=+1$ coupant celle-ci aux points ayant pour ordonnées 0 et $2/X'$ et de rayon $1/X'$.

Dans le cas d'une cellule électrolytique l'admittance est donnée par l'équation suivante :

$$a=\frac{a'}{1-a'},\qquad \text{avec}\quad a'=R.A'\qquad\text{et}\qquad A'=\frac{1}{r'}+jq\omega;$$

r', résistance et q, capacité mesurées au pont et $a=R.A$ avec $A=1/R_e+j\gamma\omega$; R_e et γ représentent les phénomènes aux électrodes.

Les deux transformations, celle de Smith $z = (1+\rho)/(1-\rho)$ et celle correspondant à la cellule $a = a'/(1-a')$ font partie des transformations dites linéaires ou homographiques dont le cas général est donné par l'équation

$$Z = \frac{az+b}{cz+d},$$

a, b, c, d, nombres complexes satisfaisant à la condition $ad - bc \neq 0$.

Pour faire l'étude rapide de ces transformations nous pouvons les considérer comme le résultat de transformations linéaires simples en écrivant si $c \neq 0$:

$$Z = \frac{a}{c} + \frac{\frac{bc-ad}{c^2}}{z + \frac{d}{c}}.$$

On passe ainsi de z à Z par des transformations linéaires simples qui d'un point de vue géométrique peuvent être interprétées soit comme des translations, soit comme des inversions par rapport au cercle unité suivies de symétries par rapport à l'axe réel, soit enfin comme des similitudes de centre O.

Appliquons cette décomposition aux deux transformations ci-dessus mises sous la forme

$$z = -1 + \frac{-2}{\rho - 1} \quad \text{et} \quad a = -1 + \frac{-1}{a'-1}.$$

Le même nombre de transformations linéaires simples permet de passer de ρ à z et de a' à a.

$$\begin{aligned}
z'_1 &= \rho - 1 \quad \text{(translation)}, & z_1 &= a' - 1;\\
z'_2 &= \frac{1}{z'_1} \quad \text{(inversion + symétrie)}, & z_2 &= \frac{1}{z_1};\\
z'_3 &= -2z'_2 \quad \text{(similitude)}, & z_3 &= -z_2;\\
z &= -1 + z'_3 \quad \text{(translation)}, & a &= -1 + z_3.
\end{aligned}$$

Or, l'abaque de Smith donne z en partant de ρ, il faut donc chercher quelle nouvelle transformation doit être effectuée sur les a' pour que les résultats de l'abaque soient aussi les a de la transformation $a = a'/(1-a')$. On pose $z = a$ et en remontant aux variables ρ et a' on trouve qu'elles doivent être liées par la relation

$$\rho = 2a' - 1.$$

Cette nouvelle transformation peut aussi être décomposée comme précédemment, on a

$$z''_1 = 2a' \quad \text{(similitude)} \quad \text{et} \quad \rho = z''_1 - 1 \quad \text{(translation)}.$$

Si l'on superpose le plan des a' au plan des ρ la transformation $\rho = 2a' - 1$ correspond d'un point de vue géométrique à doubler les composantes du vec-

teur d'affixe a' de manière à obtenir z''_1 puis à opérer sur ce nouveau vecteur z''_1 une translation -1.

L'origine du plan des a' se trouve alors au point $R' = -1$, $X' = 0$ et les unités de ce plan sont le double des unités du plan des ρ.

En opérant ainsi on obtient par lecture directe sur l'abaque de Smith les résultats des mesures au pont. A l'intersection de deux cercles orthogonaux correspond un point d'affixe déterminée, le numérotage des cercles centrés sur l'axe réel donne immédiatement la partie réelle de l'impédance et celui des cercles centrés sur la droite $R' = +1$ la partie imaginaire.

Ce procédé graphique au moyen de l'abaque de Smith peut donc être employé toutes les fois que la transformation donnant le résultat des mesures est homographique, et en particulier pour le calcul de l'impédance d'une cellule électrolytique définie précédemment.

(*) Séance du 17 juillet 1957.

(1) *Electronics*, 1944, p. 130.

(2) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1236.

(3) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1309.

ÉLECTROCHIMIE. — *Quelques particularités de la décharge par étincelle cathodique entre une cathode métallique et une solution électrolytique.* Note (*) de M. **Ahmad Banège-Nia**, présentée par M. Eugène Darmois.

On sait depuis Faraday qu'il est possible d'amorcer une décharge luminescente autonome entre une électrode métallique et une autre constituée par une solution électrolytique [1], on sait également que dans une décharge ainsi définie l'aspect des phénomènes change totalement lorsqu'on change la polarité de l'électrolyte [2].

Dans nos expériences dont le schéma de montage est représenté sur la figure 1 la cathode est constituée par un disque de Ni de surface voisine de 4 cm^2 et la décharge s'effectue dans l'air sous la pression atmosphérique.

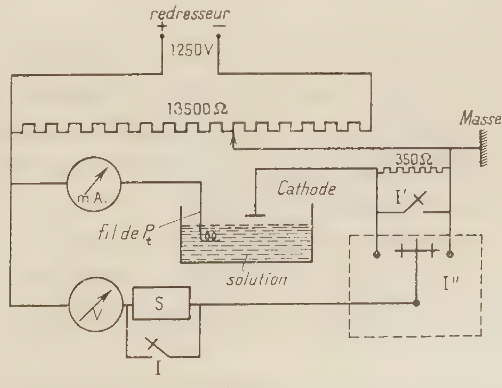


Fig. 1.

L'aspect de cette décharge est le même que si les deux électrodes étaient métalliques et l'on distingue deux régimes analogues à ceux de cette dernière décharge ([3]).

a. Régime étincelle caractérisé par une chute cathodique élevée (de l'ordre de 300 à 350 V) qui est le régime stable lorsque la surface de la cathode est soigneusement polie et propre.

b. Régime arc caractérisé par une chute cathodique beaucoup plus faible (de l'ordre de 80 V) qui serait stable lorsque la surface de la cathode n'étant pas bien polie présenterait en particulier des pointes.

Les caractéristiques de la décharge par arc sont des droites descendantes et nous donnons sur la figure 2 un réseau de ces caractéristiques pour une solution de ClK N/10 à 25° et pour des longueurs d'étincelle allant de 2 à 5 mm.

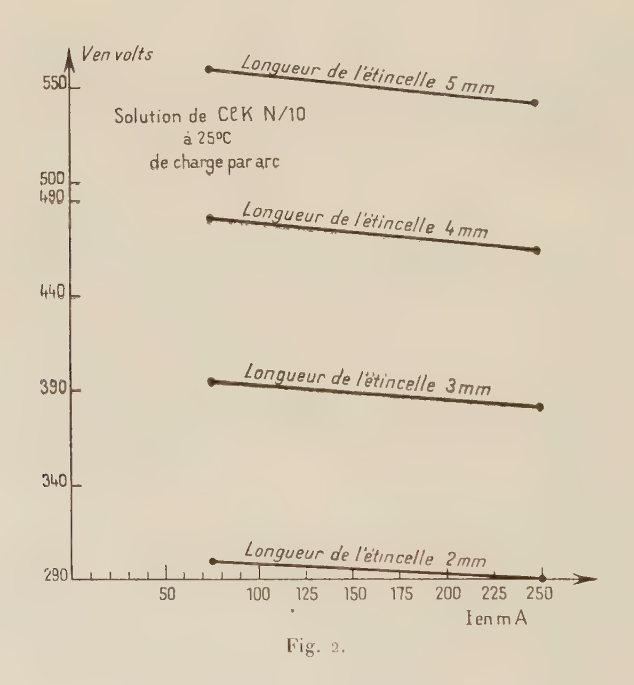


Fig. 2.

Dans le cas de la décharge par étincelle le trait de feu est en général très mobile; on arrive moyennant certaines précautions à le fixer et à faire des mesures reproductibles aux erreurs d'expérience près. Ces précautions consistent à éliminer le plus possible l'effet de bord sur la cathode et à polir cette dernière électrolytiquement.

Dans nos expériences la longueur de l'étincelle n'est définie qu'à $\pm$ 0,25 mm près, d'où résulte une erreur absolue de $\pm (20 + V/100)$ V sur la tension V pour les mêmes conditions d'expérience et la même intensité du courant ([3]).

La chute cathodique étant élevée, la température de la cathode augmente

considérablement, on peut se demander si elle a une influence sur les caractéristiques de la décharge; nous avons fait des mesures pour des solutions de ClH N/10, SO_4H_2 N/10 prises à 25° et pour différentes longueurs d'étincelle avec une cathode refroidie par une circulation d'eau et une autre réchauffée par une résistance chauffante et nous avons constaté que pour des températures allant de la température ordinaire au rouge vif la température de la cathode n'intervient ni sur la forme des caractéristiques ni sur les grandeurs qui les déterminent, mais elle intervient dans l'amorçage de la décharge. On peut amorcer, en effet, une décharge entre une cathode froide et des solutions d'électrolytes forts N, N/10, mais au fur et à mesure que la normalité s'approche de N/100 l'amorçage avec une cathode froide devient très pénible, il est impossible d'amorcer la décharge entre une solution d'électrolyte fort N/1000 et une cathode sans chauffer cette dernière à la température du rouge sombre.

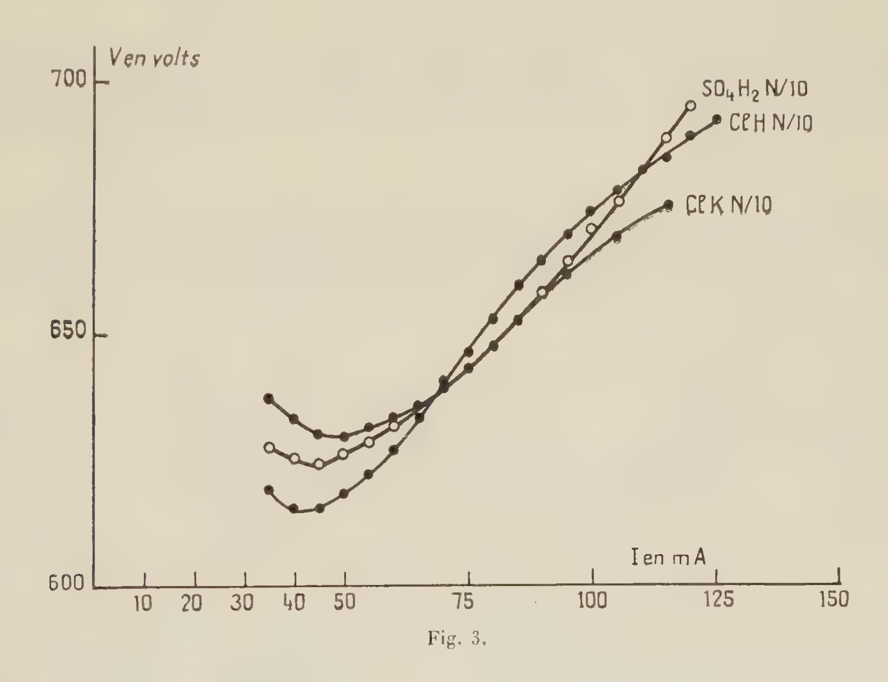


Fig. 3.

Pour étudier l'influence de la nature de l'électrolyte dans la décharge nous avons construit les caractéristiques pour différentes longueurs d'étincelle et pour des solutions de SO_4H_2, ClH, ClK prises à des températures allant de 5 à 50° et avec des normalités variant de N à N/1000 et des solutions d'acide acétique prises aux mêmes températures et avec des normalités N, N/10 et nous avons constaté que :

α. La forme des caractéristiques ne dépend pas de la nature de l'électrolyte;

β. Pour les électrolytes forts de même normalité pris à la même tempé-

rature, les caractéristiques sont, aux erreurs d'expérience près, numériquement identiques. Nous donnons sur la figure 3 les caractéristiques de la décharge par étincelle des solutions N/10 de ClH, SO_4H_2, ClK prises à 25° pour une longueur d'étincelle égale à 3 mm.

(*) Séance du 7 octobre 1957.

(1) Makowetzky, *Z. Electrochem.*, 17, 1911, p. 217; Klemenc et Millere, *Z. Physik. Chem.*, (B), 40, 1937, p. 252; Thon, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1114; Cousins, *Z. Physik. Chem.*, (B), 4, 1929, p. 440; Corbino, *Atti. Acad. Lincei*, 5, 1927, p. 377; P. de Beco, *Thèse d'ingénieur docteur*, Jouve, éditeur; P. Jolibois, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1469; 202, 1936, p. 400; 204, 1937, p. 1189; L. H. Collet, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 309.

(2) P. Barret, *Publ. scient. et techn. Min. Air.*

(3) Banège, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, avril 1957.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Utilisations métallographiques de la dureté à chaud* Note (*) de MM. **Jacques Pomey, Alain Royez** et **Jean Pol Georges**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Dans l'essai de dureté isotherme sous charge constante, le fluage peut être mesuré par l'enfoncement du pénétrateur en fonction du temps. Nous montrons sa corrélation avec la première phase à vitesse d'écoulement ralenti du fluage isotherme sous tension simple uniforme constante. Cette nouvelle méthode par dureté est rapide et nécessite peu de matière.

Dès 1949, nous avons réalisé une machine de dureté à chaud permettant, au cours d'une même chauffe en atmosphère d'argon, d'effectuer successivement 23 empreintes à températures précises, les charges et les durées d'application étant réglables à volonté. Le pénétrateur type Vickers est un diamant à taille pyramidale à 136°. Cette machine de précision est munie de tous les dispositifs de contrôle, d'automaticité et de sécurité de manœuvre qui en rendent l'usage précis, sûr et facile; nous en donnerons la description complète par ailleurs.

Cet appareil nous a permis l'analyse thermique des transformations à l'échauffement et au refroidissement en excellent accord avec l'étude au dilatomètre différentiel Chevenard (*fig.* 1); il nous a permis aussi l'étude de la cinétique du durcissement structural isotherme à la température même à laquelle il se produit; parmi de nombreux avantages, cette méthode évite le risque de perturbation par les transformations éventuelles au refroidissement. Mais l'application la plus intéressante concerne le dégrossissage, rapide et sur petit échantillon, de l'étude du fluage limité à la première phase à vitesse d'écoulement ralentie.

L'essai de fluage par dureté consiste à noter la variation de l'enfoncement du pénétrateur pyramidal en fonction de la durée d'application de la charge

constante, à température constante. En pratique, on effectue toute une série d'empreintes sous même charge et pour des durées d'application échelonnées, puis après refroidissement on mesure au microscope les dimensions d'empreintes et on calcule les duretés correspondantes.

La pression à la surface de contact du pénétrateur et de la pièce, est à chaque instant en équilibre élastique de sorte que la dureté peut être prise arbitrairement comme définition de la contrainte σ. Si ε est la déformation permanente mesurée définissant l'empreinte, on a entre deux mesures de dureté Δ :

$$\frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right)^2. \tag{1}$$

Alors que, dans le cas idéal du matériau homogène et isotrope, l'essai de dureté qui implique une répartition hétérogène de contraintes triaxiales est plus compliqué que la traction simple, tension uniaxiale et uniforme, par contre, dans la réalité, du fait de la structure microcristalline des métaux, le degré de complexité est pratiquement le même; de sorte qu'on peut penser que les lois du fluage sont de même nature et en corrélation dans ces deux modes de sollicitation.

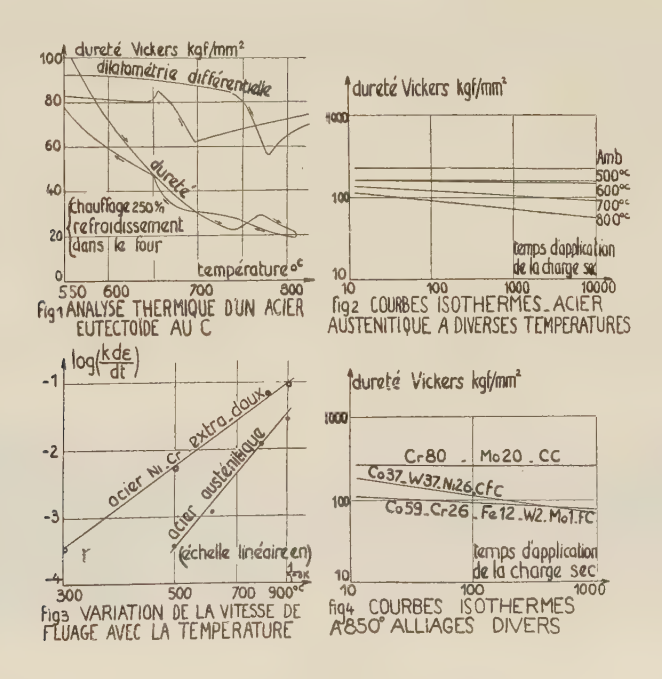


Fig. 1. ANALYSE THERMIQUE D'UN ACIER EUTECTOÏDE AU C

Fig. 2. COURBES ISOTHERMES ACIER AUSTENITIQUE A DIVERSES TEMPERATURES

Fig. 3. VARIATION DE LA VITESSE DE FLUAGE AVEC LA TEMPERATURE

Fig. 4. COURBES ISOTHERMES A 850° ALLIAGES DIVERS

Dans le cas du métal structuralement stable, et dans la première phase du fluage isotherme à contrainte constante, on admet la relation

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \left(\frac{t}{t_0}\right)^m \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^n \tag{2}$$

m et n étant des constantes dépendant de l'alliage et de la température. Mais dans le cas de la dureté, la contrainte σ décroît dans le temps par suite de la corrélation ([1]), de sorte que, en toute rigueur, la relation ([2]) ne devrait pas s'appliquer. Toutefois, si nous nous limitons aux cas où l'état d'écrouissage dépend en première approximation de la déformation ε réalisée et non de la loi selon laquelle celle-ci a été obtenue, on peut admettre en première approximation que la vitesse de déformation $d\varepsilon/dt$ ne dépend que des valeurs de la déformation permanente ε à l'instant considéré t et de la contrainte σ appliquée au même moment, mais non pas du temps écoulé t. Dans ces conditions restrictives, peu importe la relation entre ε et σ au cours de l'histoire antérieure et en particulier ce peut être celle imposée par la nature même de l'essai de dureté. Nous en déduisons

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left[(2n+1)\frac{t}{t_0}\right]^{-\frac{m}{n+\frac{1}{2}}}.$$

Si, en coordonnées logarithmiques, nous portons la dureté Δ en fonction du temps d'application t, nous trouvons des droites de pente $p = -\{m/[n+(1/2)]\}$.

Pour vérifier cette relation sur un acier austénitique de composition Ni = 15, Cr = 13,7, W = 1,86, Mo = 0,52, Mn = 0,54, Si = 1,0, C = 0,43, nous avons opéré à trois températures 600, 700 et 800°, d'une part en traction simple à charge constante sur machine Chevenard, et d'autre part, en dureté sur notre machine (*fig.* 2). Ayant calculé les paramètres $m/[n+1/2]$ des essais de traction, nous les avons comparés aux pentes p des droites du diagramme de dureté. Les résultats obtenus sont les suivants :

Température (°C).	m.	n.	$\frac{m}{n+\frac{1}{2}}$.	$-p$.	Écart relatif (%).
600	0,07	# 3	0,020	0,013	35
700	0,25	# 3	0,0715	0,068	5
800	0,414	# 3	0,1185	0,1165	2

A 700 et 800°, la mesure de p est précise et la concordance est satisfaisante entre les deux méthodes.

Si maintenant pour un même alliage nous comparons des essais de fluage isothermes par dureté à charge constante, effectués à différentes températures absolues T, nous pouvons, à chaque instant, calculer la vitesse de déformation par la relation

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{\varepsilon_0 p}{2}\left(\frac{t_0}{2n+1}\right)^{\frac{p}{2}} t^{\frac{p}{2}-1}$$

déduite des équations précédentes. Portant en coordonnées semi-logarithmiques $\log(\varepsilon_0 p)/2[t_0/(2n+1)^{p/2}]$ et $1/T$, nous trouvons (*fig.* 3) au degré de précision de nos essais, une droite de pente négative. Ceci confirme la loi, connue dans le

cas de la traction simple isotherme à charge constante, que la vitesse de fluage croît exponentiellement avec la température absolue.

Nous avons fait un très large usage de cet appareil et de ces méthodes en raison du peu de matière nécessaire, de la commodité et de la rapidité d'exécution des essais pour comparer de nombreux alliages et par la suite ne faire porter les essais définitifs, qui sont longs et coûteux, que sur un nombre très limité d'alliages reconnus les plus intéressants par l'essai de dureté. Dans ces comparaisons en relation avec le fluage usuel, nous attachons une grande importance à la pente p. La dureté n'est à prendre en considération dans les comparaisons à même température de deux alliages qu'à égalité de pente, ou encore si le plus dur est celui dont la pente est la plus faible (en valeur absolue) (*fig.* 4).

(*) Séance du 14 octobre 1957.

CHIMIE MINÉRALE. — *Obtention de différentes variétés de bioxyde de plomb par attaque nitrique du minium.* Note (*) de MM. **Laurent Seigneurin** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il a été étudié le système acide nitrique, oxyde de plomb Pb_3O_4. On met en évidence l'influence de la concentration des solutions nitriques sur la variété de PbO_2 obtenu par attaque acide.

On admet généralement que l'attaque acide du minium Pb_3O_4 conduit à l'oxyde Puce quadratique PbO_2. Il semblait intéressant de voir si la concentration de l'acide avait ou non une influence sur la structure du bioxyde obtenu comme dans le cas de la formation de MnO_2 à partir de Mn_2O_3 (1).

Le minium a été attaqué par des solutions d'acide nitrique (50 à 100 fois la quantité théorique, de différentes concentrations, portées à l'ébullition. Les produits obtenus ont été étudiés aux rayons X (rayonnement $K\alpha$ du Cu) et par thermogravimétrie à la thermobalance Eyraud.

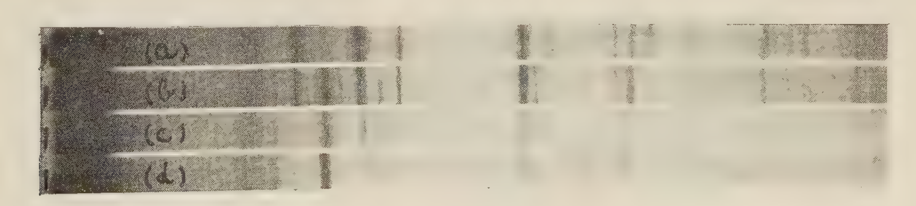


Fig. 1.

Les rayons X révèlent que pour certaines concentrations, à côté de la phase quadratique de type rutile (*fig.* 1 *a*), apparaît une deuxième phase (*fig.* 1 *b*). L'étude thermogravimétrique donne deux types de courbes de décomposition thermique (*fig.* 2, I et II).

La figure 2(I) est relative à la décomposition du bioxyde de plomb quadratique et la figure 2(II) à la décomposition des produits contenant le mélange des deux phases.

Ces résultats nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

La phase non quadratique a pour formule PbO_2 et donne par chauffage progressif à 500° du protoxyde de plomb PbO sans passer par le stade Pb_3O_4.

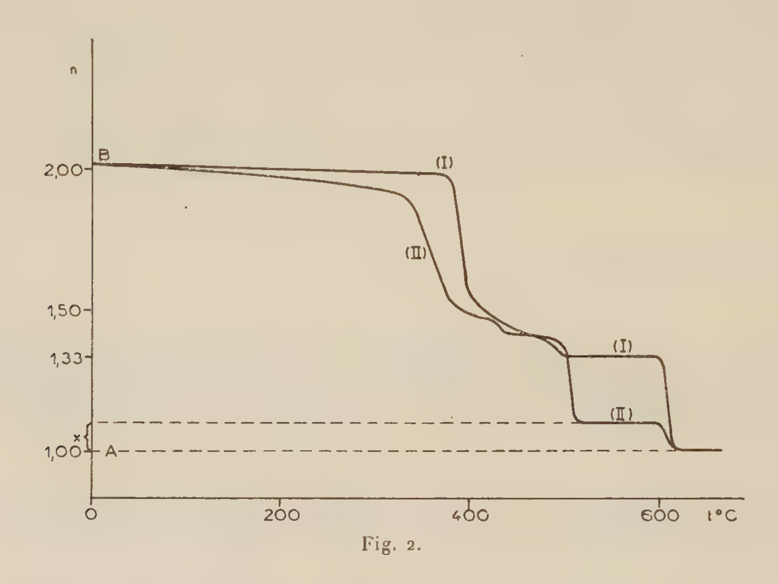


Fig. 2.

Si nous supposons que la décomposition de la phase quadratique du mélange n'est pas influencée par la seconde phase, nous pouvons déduire des courbes thermogravimétriques la teneur en variété β quadratique en fonction de la concentration des solutions d'attaque de Pb_3O_4 (*fig.* 3).

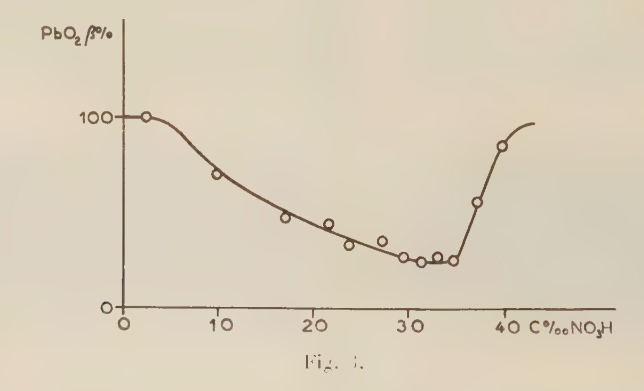


Fig. 3.

Cette teneur est donnée par le rapport $3x/AB$ déterminé sur les courbes thermogravimétriques (*fig.* 2).

D'après des travaux récents [2], [3], [4], [5], il existe effectivement à côté de la phase de type rutile ou βPbO_2, deux autres variétés, une α-orthorhom-

bique (*fig.* 1 *c*), et une de formule $PbO_{1,87}$, dont la structure n'a pas été établie ; nous l'appellerons γPbO_2 (*fig.* 1 *d*).

L'étude comparée des clichés de rayons X nous permet d'identifier la deuxième phase du mélange (*fig.* 1 *b*) comme étant la phase α.

Si les deux variétés α et β sont sensiblement stœchiométriques, il n'en est pas de même de la variété γ. Les diagrammes X relatifs aux phases α et γ (*fig.* 1 *c* et *d*) montrent que si les positions des raies sont à peu près identiques, les intensités sont très différentes. Or, la variété orthorhombique, préparée par oxydation anodique d'une solution d'acétate de Pb(N/8) et chauffée progressivement, subit à 350° une perte de poids de 0,9 % suivie d'un palier. Le diagramme X du produit correspondant à ce palier est identique à celui de la variété γ. La variété α se transforme donc avec une perte de poids correspondant à 1/8 d'atome-gramme d'oxygène par molécule PbO_2 en la variété γ. Il semble donc, d'après nos premiers résultats, que la variété γ pourrait être de même structure que la variété α avec une maille légèrement déformée.

(*) Séance du 14 octobre 1957.

(1) J. Brenet, A. Grund, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2343.

(2) Th. Katz, *Ann. Chim.*, 12e série, 5, 1950, p. 50.

(3) Faivre et R. Weiss, *Congrès International de Chimie pure et appliquée*, Paris, juillet 1957.

(4) A. J. Zaslavsci, J. D. Kondrachov et S. S. Tolkatchev, *Dokladi Acad. Nauk U.R.S.S.*, 75, 1950, n° 4, p. 559.

(5) Bode et Ernst Voss, *Z. Electrochemie*, 60, 1956, p. 1053.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude thermogravimétrique des sulfates simples et doubles de cobalt et de potassium, rubidium et césium.* Note (*) de Mmes **Nathalie Demassieux** et **Colette Malard**, présentée par M. Marcel Delépine.

Cette étude a été faite à température croissante de 20 à 1000°. Les sulfates de potassium, rubidium et césium présentent une légère perte de poids seulement au-delà de 900°. Le sulfate de cobalt heptahydraté devient monohydraté, anhydre et se décompose en oxyde Co_3O_4, puis en oxyde CoO. Les sulfates doubles de cobalt et de potassium, rubidium et césium hexahydratés deviennent dihydratés puis anhydres.

De nombreux auteurs ont fait l'étude de sulfates doubles de la série magnésienne à la température ordinaire. Nous avons essayé d'examiner les modifications subies par les composés de nickel et de cobalt avec les sulfates des trois métaux alcalins : potassium, rubidium et césium pour des températures allant jusqu'à 1000°. D'autre part, nous avons abordé, suivant la même technique, les séléniates simples et doubles de nickel et de cobalt avec les mêmes métaux alcalins. Le comportement des séléniates doubles n'a pas encore été étudié aux températures élevées.

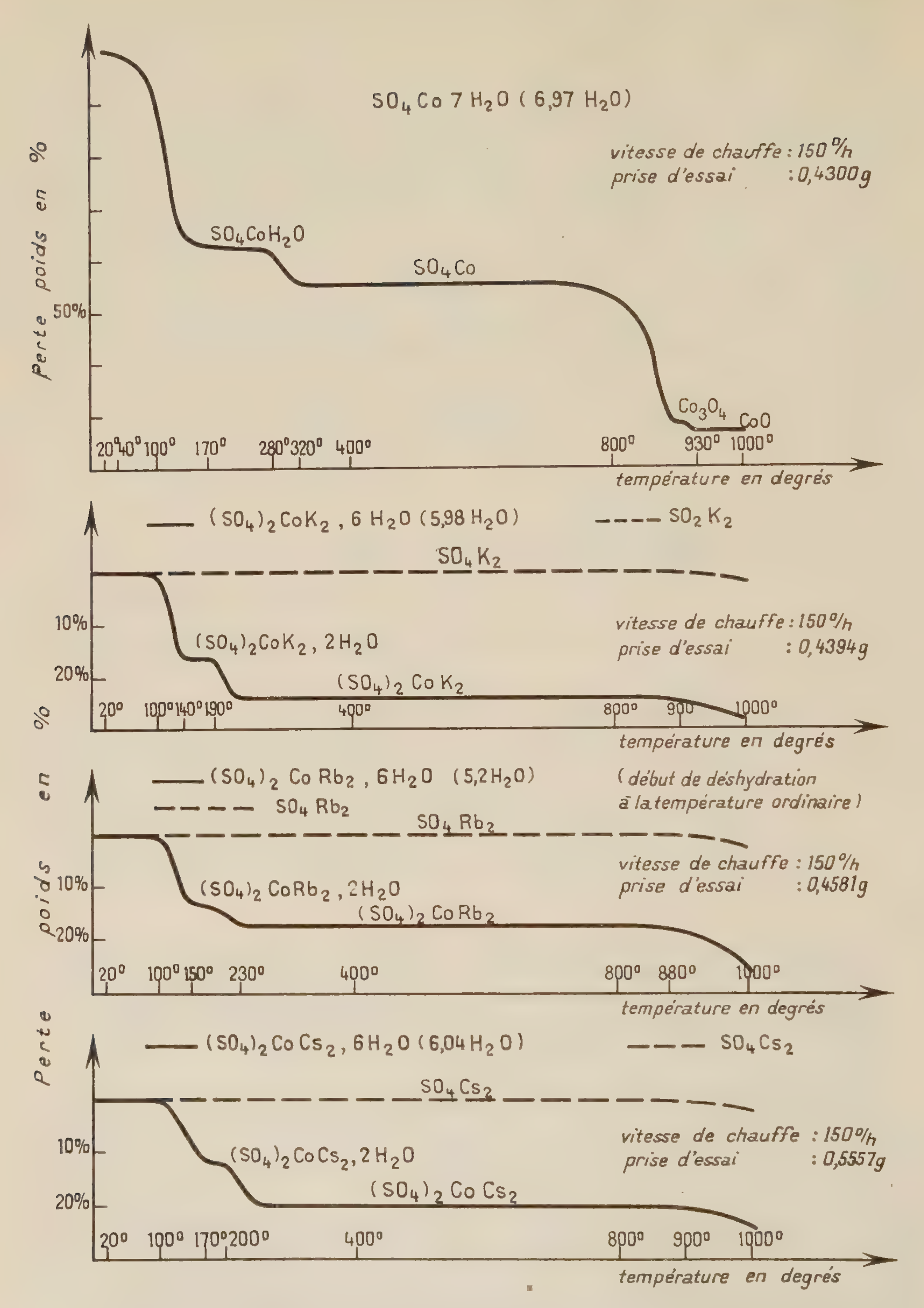


Fig. 1. — Diagrammes thermogravimétriques. Perte de poids en fonction de la température en degrés.

Nous avons fait cette étude avec une thermobalance : système Chévenard-Joummier. Les prises d'essai étaient de 0,5 g environ et la vitesse de chauffe de 150°/h.

Dans la présente Note, nous examinons les sulfates doubles de cobalt et de potassium, rubidium et césium dont le comportement présente des analogies étroites. Les trois sels hexahydratés ([1]) perdent leur eau en deux étapes. Le premier départ se produit vers 100°, suivi d'un palier plus ou moins marqué pour une composition correspondant au dihydrate entre 140-190° environ. Les deux dernières molécules d'eau partent ensuite en une seule fois. Vers 230°, les sels anhydres sont formés. Ensuite, aucune perte de poids n'est enregistrée avant 900°. De 900 à 1000°, une légère perte semble être due à une volatilisation, le résidu solide restant le sel anhydre (*fig.* 1).

L'examen des sulfates de la série magnésienne avec le sulfate de potassium a été fait précédemment jusqu'à 350° ([2]). D'autre part, Caven et Ferguson ([3]), au cours d'une étude par les tensions de dissociation, ont également signalé la formation de dihydrates.

La partie nouvelle de cette étude, aux températures supérieures à 350°, nous a permis de constater la stabilité thermique relativement grande des sels doubles anhydres. Nous avons voulu comparer le comportement de ces sels doubles avec celui de leurs composants. N'ayant pas trouvé au-delà de 400° d'étude à température régulièrement croissante ([2]), ([4]), nous avons enregistré la courbe de décomposition du sulfate de cobalt à 7 mol d'eau (*fig.* 1). Le sulfate de cobalt hexahydraté perd 6 mol d'eau à partir de 40°, pour aboutir à 170° à un monohydrate, stable jusqu'à 280°. La dernière molécule d'eau est totalement éliminée à 320°. Le sulfate de cobalt anhydre est stable jusqu'à 730° environ. A partir de cette température, il se décompose en donnant l'oxyde Co_3O_4, qui se transforme à 930° en oxyde CoO. Marchal ([5]), par les mesures de tension de dissociation, n'a signalé que l'oxyde CoO. D'autre part (*fig.* 1), les courbes relatives aux sulfates de potassium, rubidium et césium n'accusent pas de variation de poids avant 900°. A partir de 900°, on observe une très légère perte due probablement à la volatilisation de ces sels. Ces résultats concordent avec ceux donnés, pour un travail à température constante, par Spicyn et Shostak ([6]).

(*) Séance du 7 octobre 1957.

([1]) Par suite d'une déshydratation à la température ordinaire, le sel de rubidium employé n'a que 5,2 mol d'eau.

([2]) N. Demassieux et B. Fedoroff, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 457; 206, 1938, p. 1649; 208, 1939, p. 1223; 208, 1939, p. 1581; *Ann. Chim.*, 2, 1941, p. 215; B. Fedoroff (*Thèse*), *Ann. Chim.*, 2, 1941, p. 154.

([3]) *J. Chim. Soc.*, 125, 1924, p. 1307.

(4) Hammel, *Ann. Chim.*, 2, 1939, p. 247-358.
(5) *J. Chim. Phys.*, 22, 1925, p. 325-558.
(6) *Zh. Obshch. Khin. S. S. S. R.*, 19, 1949, n° 10, p. 1801.

(Laboratoire de Chimie C, Faculté des Sciences, Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectres d'absorption ultraviolet du bisulfate de nitrosyle dans des mélanges d'acide sulfurique et d'eau.* Note (*) de M. **Jean M. R. Deschamps**, présentée par M. Paul Pascal.

Les spectres d'absorption ultraviolets du bisulfate de nitrosyle dans les mélanges d'acide sulfurique et d'eau dont les concentrations varient entre 96 et 70 % présentent un point isobestique. Les deux entités absorbantes sont l'ion nitrosonium et probablement l'ion nitroacidium.

Dans une Note déjà ancienne (1) nous avions donné quelques indications qualitatives sur le spectre d'absorption ultraviolet de l'ion nitrosonium (NO^+) dans l'acide sulfurique distillé (98 %) : absence complète d'absorption sélective entre 2 200 et 4 000 Å.

Depuis lors, cette étude a été très étendue. Le vecteur de l'ion nitrosonium qui était initialement le chlorure de nitrosyle a été remplacé par le bisulfate de nitrosyle et, plus rarement, par le nitrite de sodium. Les spectres d'absorption de ces substances ont été étudiés en utilisant des solvants minéraux, anhydres ou non, et des solvants organiques; c'est ainsi que les spectres de bisulfate de nitrosyle dans des mélanges d'acide sulfurique et d'eau ont fait l'objet d'une étude détaillée.

Les spectres d'absorption des solutions de nitrite de sodium dans les mélanges d'acide sulfurique et d'eau ont été décrits dans une courte publication de Bayliss et Watts (2), suivie d'un Mémoire important (3) et les spectres de cette même substance dans les mélanges d'acide perchlorique et d'eau ont été discutés par Singer et Vamplew (4). Les premiers de ces auteurs admettent qu'il existe dans ces mélanges trois particules : deux absorbantes, l'ion nitrosonium (NO^+) et l'acide nitreux (HNO_2), la troisième transparente serait l'ion nitroacidium ($H_2NO_2^+$). Dans les mélanges d'acide perchlorique et d'eau, Singer et Vamplew ne trouvent que deux particules qu'ils pensent être l'ion nitrosonium et l'acide nitreux.

Dans les mélanges d'acide sulfurique et d'eau, les spectres présentent une bande d'absorption dont la longueur d'onde du maximum varie, d'après Bayliss et Watts, de 2 160 Å dans l'acide sulfurique à 95 %, à près de 2 600 Å dans les mélanges à 55 %. Nos résultats confirment qualitativement ceux de ces auteurs mais nous ne saurions affirmer pour l'instant l'existence d'un maximum dans le cas où le solvant est l'acide à 95 % : en effet, au-dessous de 2 200 Å les erreurs dues à la lumière parasite croissent très rapidement lorsque

la longueur d'onde diminue. Le maximum observé, s'il est réel, se trouve alors à une longueur d'onde qui peut être sensiblement inférieure à celle trouvée. Mais nous ne saurions attribuer la bande d'absorption à l'ion nitrosonium seul. Le déplacement de plus de 400 Å de la longueur d'onde maximum de cette bande n'est pas dû uniquement au changement de composition du solvant de 95 à 55 % d'acide sulfurique. La figure 1 reproduit quelques spectres d'absor-

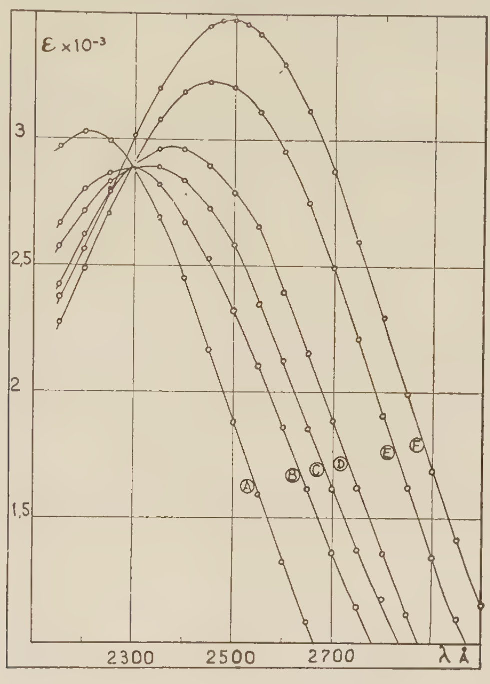


Fig. 1. — Spectres du bisulfate de nitrosyle dans des mélanges d'acide sulfurique et d'eau de concentrations variables : A = 96 %, B = 90 %, C = 88 %, D = 85 %, E = 77,3 %, F = 70,5 % d'acide sulfurique.

ption dans des solvants dont les concentrations s'échelonnent entre 96 et 70,5 % d'acide sulfurique. Le coefficient d'extinction (ε) représente la densité optique du soluté pour une épaisseur unité (1 cm) et une concentration unité, exprimée en moles de bisulfate de nitrosyle par litre. Jusqu'à la concentration de 77,3 % (spectres A à E) nous avons vérifié qu'il n'existe pas d'acide nitreux décelable. Dans le cas du spectre F, obtenu avec un solvant à 70,5 % d'acide sulfurique il y a quelques pour-cent d'acide nitreux. Ce spectre (F) se confond pratiquement avec le spectre E aux longueurs d'onde inférieures à 2 300 Å.

L'existence d'un point isobestique ($\lambda_i \simeq 2300$ Å, $\varepsilon_i \simeq 2900$) est nette et implique l'existence de deux particules absorbantes dans ces mélanges. L'une est l'ion nitrosonium (NO^+), mais comme il n'y a pas d'acide nitreux, il faut admettre la présence d'une autre particule non identifiée. Nous pensons qu'elle peut être l'ion nitroacidium. Il ne semble pas probable en effet que

cet ion, dont l'existence a été admise d'après des considérations de mécanismes de réaction ([5]), soit transparent dans l'ultraviolet alors que toutes les autres particules de cette famille absorbent : NO_2^-, HNO_2, NO^+, ... L'identification de cette particule sera discutée dans une prochaine publication.

(*) Séance du 14 octobre 1957.

([1]) J. Deschamps, *Mém. Serv. Chim. État*, 38, 1953, p. 335.

([2]) *Chem. and Ind.*, 1955, p. 1353.

([3]) *Ibid.*, *Austral. J. Chem.*, 9, 1956, p. 333.

([4]) *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3971.

([5]) E. D. Hughes, C. K. Ingold et al., *Nature*, 166, 1950, p. 642; C. K. Ingold, *Structure and mechanism in organic chemistry*, p. 398; G. Bell and Sons Ltd., London, 1953; C. A. Bunton, D. R. Llewellyn et G. Stedman, *Nature*, 175, 1955, p. 83.

(*Laboratoire central des Services chimiques, Paris, 4e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des pervanadates en solution*. Note (*) de M. **Pierre Souchay** et Mlle **Françoise Chauveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du comportement vanadates-eau oxygénée en solution permet de mettre en évidence les différentes sortes de pervanadates d'une façon rapide et sûre, alors que l'isolement des composés solides purs est souvent incertain, à cause du départ facile de leur oxygène actif.

L'état des solutions est défini en particulier par la concentration c en vanadium, par x, nombre de moles de base forte par atome V, et par q, rapport molécules-H_2O_2 introduites/atomes V. Dans les formules des persels, l'oxygène actif est figuré à part.

1° *Métavanadate* ($x=1$) ([1]), ([2]). — Le titrage cryoscopique en milieu SO_4Na_2, ou spectrophotométrique, du métavanadate par H_2O_2, montre l'existence exclusive de $(VO_3O_2)Na$ jaune orange. Les légères anomalies rencontrées dans les solutions de $q < 2$ s'expliquent par l'apparition simultanée de vanadates acides. La vitesse de destruction de H_2O_2 en présence de métavanadate est remarquablement faible par rapport à celle observée pour les autres solutions vanadiques (études cinétiques en cours).

2° *Solutions acides*. — L'ion précédent se transforme en cation grenat ([3]), catalyseur actif de décomposition de H_2O_2, suivant l'équilibre

$$(VO_3O_2)^- + 2H^+ \rightleftharpoons (VO_2O)^+ + H_2O_2.$$

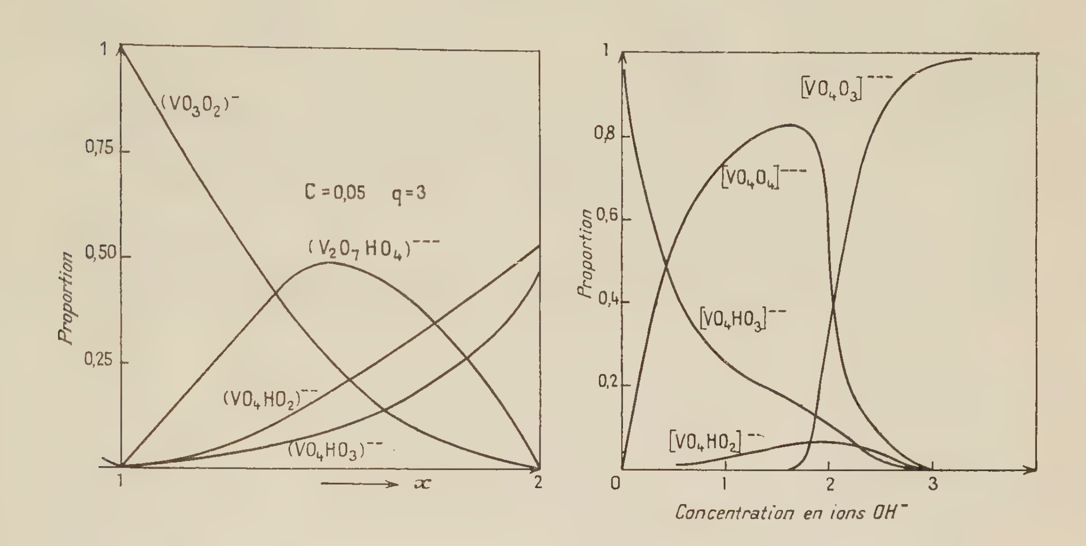
Il est prouvé que dans cet équilibre n'intervient aucune autre espèce, en particulier l'acide non dissocié qui, comme dans la série vanadique, n'existe pas.

3. *Pyrovanadates* ($x=2$) ([4]). — En appliquant les mêmes méthodes qu'avec les métavanadates, mais effectuant la cryoscopie dans l'eutectique NO_3K-eau,

en raison de la facile décomposition des solutions, on a pu mettre en évidence les deux séries jaune clair du type $(VO_4H.O_2)K_2$ et $(VO_4H.O_3)K_2$; la dernière n'est stable qu'en milieu concentré, en raison de l'équilibre

$$(VO_4H.O_3)^{-} + H_2O \rightleftharpoons (VO_4H.O_2)^{-} + H_2O_2.$$

Alors que les ions pyrovanadiques existent sous deux formes en équilibre : $V_2O_7^{-} + H_2O \rightleftharpoons 2VO_4H^{--}$, les ions perpyro n'existent que sous forme monomère ([5]).



4. *Composé intermédiaire entre méta et pyro* ($x = 1,5$). — Les pyrovanadates pouvant exister sous la forme $V_2O_7Na_4$, il était logique d'envisager l'existence de « pyrovanadates acides » du type $V_2O_7HNa_3$ ($x = 1,5$); des travaux récents montrent effectivement leur présence dans les solutions vanadiques, mais en faible proportion. Par contre, les perpyrovanadates acides $(V_2O_7HO_4)Na_3$ apparaissent nettement dans les mélanges perméta-perpyro, dont l'abaissement cryoscopique est toujours inférieur à celui, normal, des constituants.

De même, les courbes de titrage potentiométrique donnent dans les solutions de forte c et de faible q, un point d'inflexion à $x = 1,50$. L'ion correspond certainement au sel $V_5O_{26}K_8, 2H_2O$ ($x = 1,6$), déjà connu ([6]); il est détruit par dilution ou excès de H_2O_2, en vertu des équilibres

$$\begin{array}{ccl} V_2O_7H^{---}O_4 & \rightleftharpoons & VO_4O_2H + VO_3O_2 \\ & & + \quad \updownarrow H_2O_2 \\ & & VO_4O_3H + H_2O \end{array}$$

dont les constantes ont été déterminées. On a représenté figure 1 les proportions des ions en fonction de x, pour $c = 0,05$ et $q = 3$.

5. *Orthovanadates* ($x = 3$). — Les solutions riches en H_2O_2 et base alcaline

renferment les perorthovanadates bleu indigo du type $(VO_4O_4)Na_3$ (7), (8); leur formation quantitative nécessite des conditions assez étroites qui ont été définies.

On constate qu'ils se détruisent, non seulement par acidification (ce qui est normal, puisqu'il y a retour aux perpyro), mais aussi par alcalinisation. Ce fait, apparemment paradoxal, s'explique par l'existence d'un équilibre avec les perortho jaunes $(VO_4O_3)Na_3$:

$$(VO_4O_4) + H_2O \rightleftharpoons (VO_4O_3) + H_2O_2,$$

lequel se trouve déplacé lorsque le rapport $x/q > 1$, par disparition de H_2O_2, qui se transforme en ions HO_2^-.

Les conditions d'équilibre entre ces deux catégories, ainsi qu'avec les perpyro, ont été précisées par spectrophotométrie; on a représenté sur la figure 2 les proportions des divers ions en fonction de la concentration en soude, pour une concentration en V de 0,006 et en H_2O_2 de 2 M.

On notera que la teneur en oxygène actif de tous ces composés croît avec le degré de neutralisation : de 1 pour le cation, à 4 pour le perortho.

(*) Séance du 30 septembre 1957.

(1) Beltran Martinez, *Anales fis. quim.*, 39, 1943, p. 512.

(2) Pissarjewsky, *Z. physik. Chem.*, 40, 1902, p. 368; 43, 1903, p. 160.

(3) Jahr, *Z. Elektroch.*, 47, 1941, p. 810.

(4) Beltran Martinez et Trujillo, *Anales fis. quim.*, 45, 1949, p. 719.

(5) Jahr, *Ber. Ges. Freunde Techn. Hochschule*, Berlin, 1, 1941, p. 55.

(6) Melikoff et Pissarjewsky, *Z. anorg. Chem.*, 10, 1899, p. 405.

(7) Kakabadsé, *Die Chemie*, 56, 1943, p. 274.

(8) Beltran Martinez et Rodriguez Rios, *Anales fis. quim.*, 48, 1952, p. 388.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réaction par voie sèche entre l'anhydride tungstique et les sulfates alcalino-terreux.* Note (*) de MM. **Jules Lamure** et **Pierre de Gelis**, présentée par M. Georges Chaudron.

La chaleur de formation, calculée à partir des oxydes, des tungstates alcalino-terreux, nettement plus élevée que celle des sulfates correspondants, laisse prévoir que l'oxyde tungstique réagit sur ces sulfates à une température bien inférieure à celle de leur propre dissociation thermique.

$$WO_3 + SO_4M \rightarrow WO_4M + SO_3$$

Cette décomposition qui se fait entre solides est semblable à celles bien connues de la silice, de l'alumine ou de l'oxyde ferrique sur ces mêmes sulfates, mais elle est beaucoup plus facile. Ainsi, la tension du dégagement atteint déjà la valeur de 1 mm de mercure aux températures de 637° pour SO_4Ca, 670° pour SO_4Sr et 735° pour SO_4Ba.

Nous faisons part ici de quelques observations que nous avons faites en étudiant dans l'air en fonction de la température la perte de masse de mélanges équimoléculaires très intimement broyés d'oxyde tungstique et des sulfates considérés. La décomposition a été étudiée d'abord en faisant croître linéairement la température avec des vitesses de 25, 50, 150 et 300°/h, puis en opérant dans des conditions isothermes variées.

Avec SO_4Ca et SO_4Sr la double décomposition est totale bien que le mélange ne subisse pas de fusion. L'analyse chimique comme les diagrammes de rayons X n'indiquent que la formation des tungstates normaux correspondants WO_4M.

Le sulfate de baryum semble à première vue se comporter tout à fait différemment des sulfates précédents et les résultats ne paraissent pas d'une interprétation aussi facile.

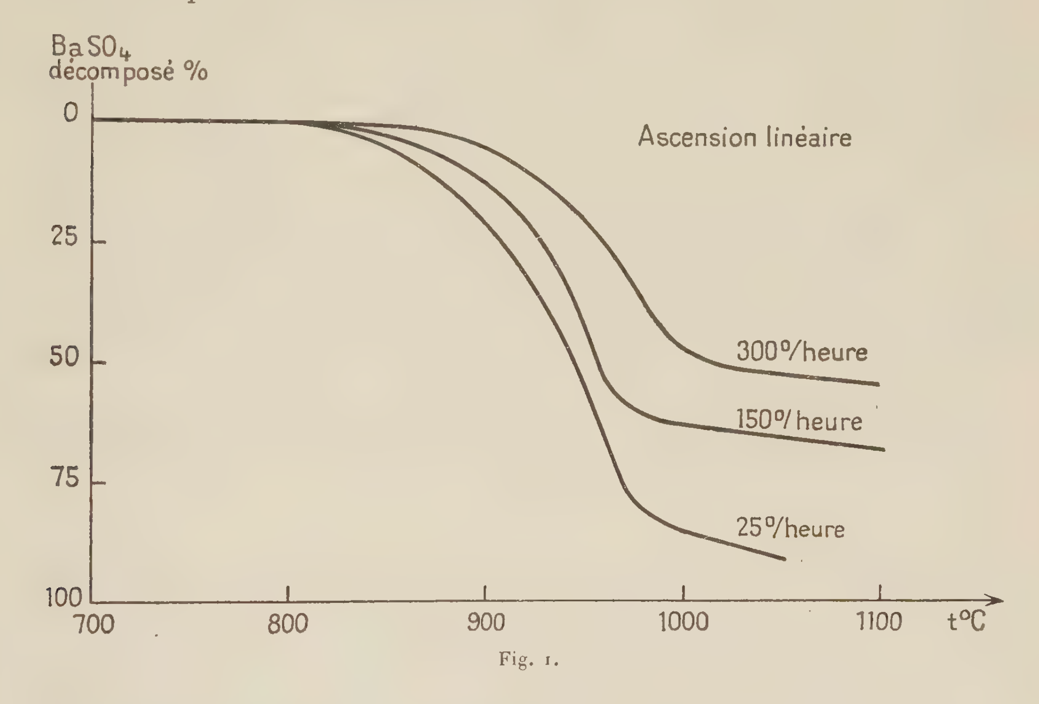


Fig. 1.

En effet, si, par exemple, on fait croître la température avec une vitesse de 150°/h, on constate que la réaction qui débute et s'accélère normalement s'arrête presque brusquement quand on atteint 980° et n'évolue ensuite pratiquement plus. La courbe de décomposition (*fig.* 1) et l'analyse montrent que la moitié environ du sulfate de baryum a alors disparu et qu'il s'est formé une quantité équivalente de tungstate de baryum.

Une interprétation trop hâtive du palier obtenu pourrait laisser croire à la formation d'un composé stable entre l'anhydride tungstique et le tungstate ou le sulfate de baryum; cependant, les rayons X ne mettent en évidence aucun produit de ce genre.

Avec des vitesses de 100 et 300°/h, on retrouve le même arrêt, la position du palier s'étant seulement déplacée, tandis qu'avec des vitesses nettement plus faibles, 25°/h, la réaction devient totale.

Enfin, si l'on effectue des décompositions isothermes, on constate que la réaction est complète lorsque la température est inférieure à 950°, mais ne l'est plus aux températures supérieures (*fig.* 2). On ne peut donc attribuer l'arrêt de la décomposition à la diminution du contact entre les corps réagissants.

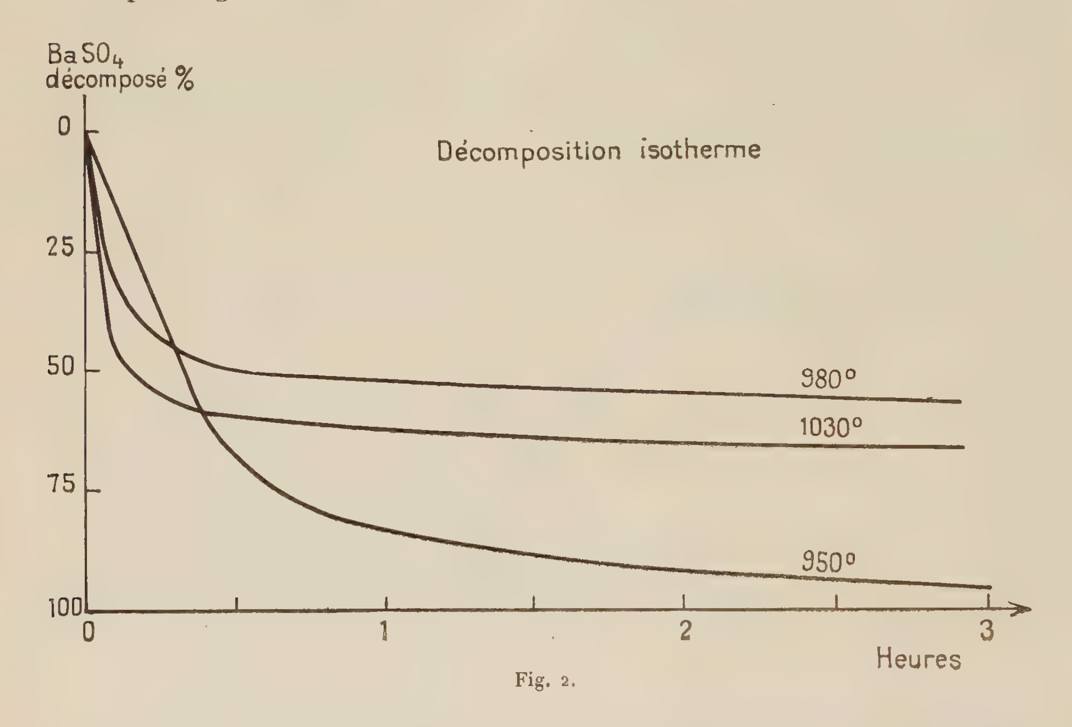


Fig. 2.

Or, on observe que le mélange est fondu chaque fois que la décomposition est incomplète. Nous avons établi, d'autre part, que l'anhydride tungstique donne avec le tungstate de baryum des solutions ayant un point de fusion minimum à 940° ± 2° qui correspond à des proportions à peu près équivalentes des composants. Il n'en donne pas, par contre, avec les tungstates de calcium et de strontium, au moins dans les limites de températures que nous avons utilisées.

Nous croyons justement que la cause de l'arrêt de la décomposition est la fusion qui diminue la perméabilité du milieu et rend plus difficile l'élimination des gaz formés. L'équilibre correspondant à la température de fusion tend alors à s'établir dans la masse pâteuse entre le tungstate de baryum formé, l'oxygène, les anhydrides sulfureux et sulfurique : la réaction n'évolue plus que très lentement.

Le terme apparent de la décomposition est donc conditionné à la fois

par la vitesse du chauffage, la vitesse propre de la réaction et, sans doute, par celle de la diffusion du tungstate formé dans l'anhydride tungstique.

Ainsi, quand la température s'élève assez lentement, la décomposition a le temps de progresser suffisamment pour que le point de fusion ne soit jamais atteint et elle est totale. D'une façon générale, quel que soit le régime du chauffage la réaction s'arrête si à une température donnée le mélange anhydride tungstique-tungstate de baryum a atteint la composition fusible à cette température.

Ce qui facilite le départ des gaz ou empêche la fusion favorise donc l'évolution de la réaction.

C'est ainsi que si, après arrêt du dégagement, on reprend le résidu fondu, on le broie et on le remet au four à la même température on constate que la réaction reprend et continue jusqu'à ce que la fusion se produise de nouveau. Enfin, la réaction est complète même au-dessus de 940° si on rend la masse poreuse par addition d'un corps inerte à cette température, tel que la silice cristallisée, ou si on emploie un nombre de molécules de WO_3 double de celui de SO_4Ba, la fusion ne se produisant alors qu'à la fin de la réaction.

Nous avons insisté sur ces détails et profité de cette occasion pour redire avec quelle prudence il convient d'interpréter des courbes de ce genre et pour montrer la nécessité de multiplier les expériences aussi bien avec des vitesses d'ascension très différentes que dans des conditions isothermes variées avant de conclure à la formation de composés nouveaux.

(*) Séance du 14 octobre 1957.

(*Laboratoire de Chimie générale, Institut catholique, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques N-méthyldiaryltriazènes.* Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

La N-méthylation des diaryltriazènes étudiés ne produit qu'un effet hypsochrome faible, sauf pour les composés du type *o*-, *m*-, *p*-X.C_6H_4.N:N.NH.C_6H_4.Y-*o'* (Y = Cl, CH_3) où l'effet hypsochrome est très fort et le changement dans la forme des courbes d'absorption est important.

L'étude de la structure du groupement N_3H des diaryltriazènes d'après leurs propriétés chimiques et physiques m'a conduit à l'examen des relations physiques entre les diaryltriazènes et leurs dérivés N-substitués (alcoylés, arylés et acidylés).

La présente Note contient quelques résultats des recherches concernant l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des N-méthyldiaryltriazènes

du type (A)

(A) $\left\{ \begin{array}{l} o\text{-}, m\text{-}, p\text{-}X.C_6H_4.N{:}N.N(CH_3).C_6H_4.Cl\text{-}o', \text{-}m', \text{-}p' \\ (\text{où } X = NO_2, COOH, COOCH_3). \end{array} \right.$

Ces composés ont été préparés, suivant la méthode classique, par action des chlorures de diazonium des arylamines (nitro-, carboxy- et carbométhoxy-aniline) sur les N-méthylchloranilines (*o*, *m*, *p*), en milieu hydroalcoolique et en présence d'acétate de Na (Rdt presque quantitatif). Il est à noter que le même traitement des N-méthyltoluidines ortho et méta donne lieu à un mélange de composés triazéniques et azoïques.

$X.C_6H_4.N_2.N(CH_3).C_6H_4.Y.$

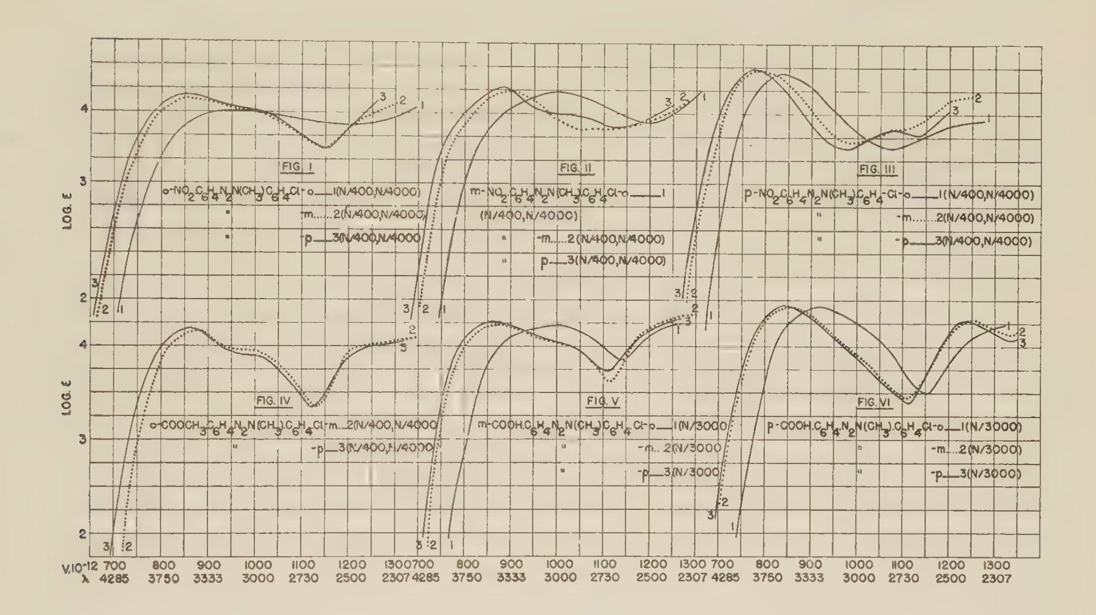
N° d'ordre.	X.	Y.	Formule.	N % Calculé.	N % Trouvé.	F (°C).	
1...	*o*-NO_2	*o*-Cl	$C_{13}H_{11}O_2N_2Cl$	19,31	19,26	76; 79 (*)	Aiguilles presque incolores (éther)
2...	»	*m*-Cl	»	»	19,15	119; 125	Paillettes jaunâtres (éther + éther de pétrole)
3...	»	*p*-Cl	»	»	19,25	97; 99	Aiguilles soyeuses jaunes (benzène + éther)
4...	*m*-NO_2	*o*-Cl	»	»	19,30	80; 82	Aiguilles fines incolores (éther + éther de pétrole)
5...	»	*m*-Cl	»	»	19,35	80	Aiguilles jaunâtres (ligroïne)
6...	»	*p*-Cl	»	»	19,32	147–148	Aiguilles soyeuses jaunes (benzène + éther)
7...	*p*-NO_2	*o*-Cl	»	»	19,25	114	Aiguilles presque incolores (benzène)
8...	»	*m*-Cl	»	»	19,30	146–147	Aiguilles jaunâtres (benzène + ligroïne)
9...	»	*p*-Cl	»	»	19,31	153	Aiguilles jaunes (benzène + éther)
10...	*o*-$COOCH_3$	*o*-Cl	$C_{15}H_{14}O_2N_3Cl$	13,86	13,80	Liquide	Jaune
11...	»	*m*-Cl	»	»	13,94	45	Prismes fins jaunâtres (benzène + ligroïne)
12...	»	*p*-Cl	»	»	13,97	69	Paillettes jaunâtres (éther + éther de pétrole)
13...	*m*-COOH	*o*-Cl	$C_{14}H_{12}O_2N_3Cl$	14,53	14,68	160 (déc); 180	Aiguilles feutrées presque incolores (éther)
14...	»	*m*-Cl	»	»	14,59	198 » ; 215	Aiguilles feutrées jaunâtres (éther)
15...	»	*p*-Cl	»	»	14,67	213 » ; 237	Aiguilles soyeuses presque incolores (éther)
16...	*p*-COOH	*o*-Cl	»	»	14,60	210 » ; 222	Aiguilles jaunâtres (éther)
17...	»	*m*-Cl	»	»	14,55	207 » ; 228	Prismes jaunâtres (éther)
18...	»	*p*-Cl	»	»	14,50	205 » ; 223	Aiguilles jaunâtres (éther)

(*) Le premier nombre de F indique le F lent et le deuxième, s'il existe, le F instantané.

Les courbes d'absorption des N-méthyldiaryltriazènes ont été déterminées en solution dans l'alcool à 95 % et dans l'éther. Dans cette Note ne sont données que les courbes des solutions alcooliques, les courbes des solutions éthérées étant voisines de celles des solutions alcooliques.

La comparaison des absorptions des diaryltriazènes ([1]) et de leurs dérivés N-méthylés montre que :

1° Le passage des *o'*-, *m'*-, *p'*- $Cl.C_6H_4.N_3H.C_6H_4.X$-*o*, -*m*, -*p* (B) ([1]) aux dérivés N-méthylés correspondants (A) s'accompagne des modifications spectrales plus ou moins importantes suivant que le Cl est en position ortho ou en méta et para. Tandis que, dans le cas de méta et para position du Cl, on ne



constate qu'un effet hypsochrome ([2]) sans changement dans la forme d'absorption et dans les principales relations spectrales qualitatives, par contre, dans le cas de l'ortho position on observe un très fort effet hypsochrome avec changement profond dans la forme d'absorption (effet spectral ortho anormal du Cl; effet « stérique » du CH_3) (*fig.* I, II, III, IV, V, VI). Les courbes des *o*-$Cl.C_6H_4.N(CH_3).N_2.C_6H_4.X$ sont voisines de celles des $X.C_6H_4.N_2.N(CH_3)_2$ correspondants; l'indice spectral de conjugaison

$$(o\text{-}Cl.C_6H_4 \mid N(CH_3).N_2.C_6H_4.X)$$

est très faible ([3]).

L'effet hypsochrome traduisant le passage des diaryltriazènes (B) à leurs dérivés N-méthylés (A) augmente avec la position (*o*, *m*, *p*) des groupements NO_2 et Cl suivant l'ordre : $p < m < o$ et avec celles des COOH (ou $COOH_3$) ([4]) et Cl

selon l'ordre : $p \sim m < o$. Cet effet hypsochrome est fortement (X = CO OH) ou très faiblement (X = NO_2) influencé par la permutation des groupements X et Cl des diaryltriazènes (B) (passage des x-X.C_6H_4.N_3H.C_6H_4.Cl-y en y-X.C_6H_4.N_3H.C_6H_4.Cl-x où x, $y = o$, m, p). La permutation des groupements X et Cl se traduit par des modifications spectrales qui sont, souvent, plus importantes pour les diaryltriazènes N-méthylés (A) que pour les diaryltriazènes correspondants non méthylés (B).

2° L'intensité des maxima des bandes A des N-méthyldiaryltriazènes (A) croît avec la position (o, m, p) du groupement X suivant l'ordre : $o < m < p$ (effet ortho anormal relativement à l'intensité).

Le remplacement dans les

o-, m-, p-HOOC.C_6H_4.N_2.N(CH_3).C_6C_4.Cl-o', -m', -p'

du COOH par le NO_2 produit, en général, un déplacement de l'absorption ou, du moins, de la branche ascendante A vers le visible.

Il est à noter que la substitution du méthyle ([5]) au chlore des N-méthyldiaryltriazènes étudiès ne modifie pas sensiblement leur absorption et leurs principales relations spectrales qualitatives (recherches inédites).

Signalons, enfin, que l'effet spectral de la N-méthylation des diaryltriazènes est analogue à celui de la N-méthylation des arylidène-arylhydrazines correspondantes et, dans une certaine mesure, des aroylarylamines et des composés spectralement apparentés.

Bref, la N-méthylation des diaryltriazènes étudiés produit des modifications spectrales (effet hypsochrome, changement de forme d'absorption, etc.) qui sont, en général, influencées bien plus par les substituants (nature et position) du C_6H_5.NH, que par ceux du C_6H_5N:N. Ceci montre qu'il est possible d'identifier la structure (au sens classique) du groupement N_3H des diaryltriazènes d'après leurs propriétés spectrales dans les cas, bien entendu, où cette structure n'est pas modifiée par N-méthylation dans les conditions expérimentales utilisées.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 129-139.

(2) Caractérisé par la différence des fréquences des maxima des bandes les plus proches du visible A.

(3) Il en est de même pour les dichloro-2.6- et trichloro-2.4.6-N-méthyldiaryltriazènes et les composés spectralement apparentés (recherches inédites).

(4) L'O-méthylation des m-, p-HOOC.C_6H_4.N_2.N(CH_3).C_6H_4Cl-o, -m, -p ne modifie pas sensiblement leur absorption et leurs principales relations spectrales indiquées ici. Je suppose qu'il en est de même pour l'effet de l'O-méthylation des composés orthocarboxylés isomères sur leurs relations spectrales au moins.

(5) ou des groupements spectralement apparentés (alcoyles, etc.).

MINÉRALOGIE. — *Sur la formation par voie thermique de tridymite et de cristobalite à partir de silice amorphe précipitée.* Note de M. **Jean Papailhau**, présentée par M. Charles Mauguin.

En présence de fluorures et carbonates de sodium et de potassium, le gel de silice cristallise facilement, sous l'influence de l'élévation de température, à l'état de tridymite ou de cristobalite en passant par un état cristallin intermédiaire entre l'état amorphe et la cristobalite lorsque le minéralisateur est le fluorure de sodium ou de potassium.

L'étude de l'isotypie structurale de l'orthophosphate d'aluminium PO_4Al et de la silice SiO_2 nous a mené à étudier les conditions de cristallisation du gel de silice en répétant sur celui-ci les essais déjà effectués sur le phosphate d'aluminium [1], [2]. Ce travail a donc été effectué par les mêmes méthodes : analyses thermiques différentielles (ATD) et contrôle au moyen des rayons X par diagrammes de poudre (rayonnement monochromatique Cu Kα, intervalles réticulaires supérieurs à 1,70 Å). Toutes les ATD ont été faites dans un four dont la montée en température, sensiblement linéaire, durait 70 mn environ.

Le gel de silice pur cristallise difficilement et le diagramme de rayons X réalisé sur le produit maintenu pendant 1 h à 1000° C montre seulement un léger halo. Par contre, l'addition de certains minéralisateurs se révèle très efficace et aboutit à la formation, à 1000° C, de tridymite ou de cristobalite. Nous examinerons l'action minéralisatrice des carbonates et des fluorures de sodium et de potassium.

Les carbonates de sodium CO_3Na_2 et de potassium CO_3K_2 provoquent une cristallisation soudaine qui se traduit, sur les courbes d'ATD, par un crochet exothermique très net. L'addition progressive de minéralisateur entraîne un abaissement continu de la température de cristallisation, marqué par un déplacement du crochet correspondant des courbes d'ATD. Mais, dès qu'on dépasse un taux de 23 % de carbonate de sodium ou de potassium, la cristallisation se produit à température pratiquement constante : 780° C avec CO_3Na_2 et 840° C avec CO_3K_2. Ces températures sont nettement inférieures à celles de fusion du minéralisateur (CO_3Na_2 : 851° C; CO_3K_2 : 891° C).

Les diagrammes de rayons X réalisés sur les produits obtenus immédiatement après le crochet de cristallisation et à 1000° C, sont identiques et montrent que la silice a cristallisé d'une manière quasi-instantanée à l'état de cristobalite. Toutefois, alors que la cristobalite résultant de l'addition de CO_3Na_2 est sensiblement pure (raie 4,30 Å de la tridymite à peine visible sur le diagramme de poudre), celle obtenue par addition de CO_3K_2 contient un certain taux de tridymite (raies 4,30 et 3,81 Å

très marquées). Cette différence peut s'expliquer en remarquant que la cristallisation s'opère, en présence de CO_3K_2, à des températures comprises dans le domaine de stabilité de la tridymite (870-1470° C) ou voisines de ce domaine.

Par addition de fluorures de sodium FNa ou de potassium FK, la silice apparaît, généralement, à 1000° C, sous forme de tridymite, mais la cristobalite apparaît toujours comme forme intermédiaire entre l'état amorphe et la tridymite. Les courbes d'ATD (*fig.* 1) montrent, en plus du grand crochet endothermique dont le maximum d'amplitude se situe vers 190° C et qui est dû au départ de l'eau contenue dans la silice, deux crochets exothermiques (Ex_1) et (Ex_2) d'inégale amplitude, suivis d'un crochet endothermique (Ed) qui marque la fusion du minéralisateur. Mais à quantité égale d'alcalin, les crochets homologues sont situés à des températures beaucoup plus basses avec le fluorure de potassium qu'avec le fluorure de sodium. Ainsi, pour un taux de 13 % de minéralisateur, les crochets ont leurs maxima d'amplitude situés à 650° C (Ex_1), 805° C (Ex_2), 990° C (Ed) avec FNa (*fig.* 1, courbe *a*) et à 490° C (Ex_1), 635° C (Ex_2), 780° C (Ed) avec FK (*fig.* 1, courbe *b*).

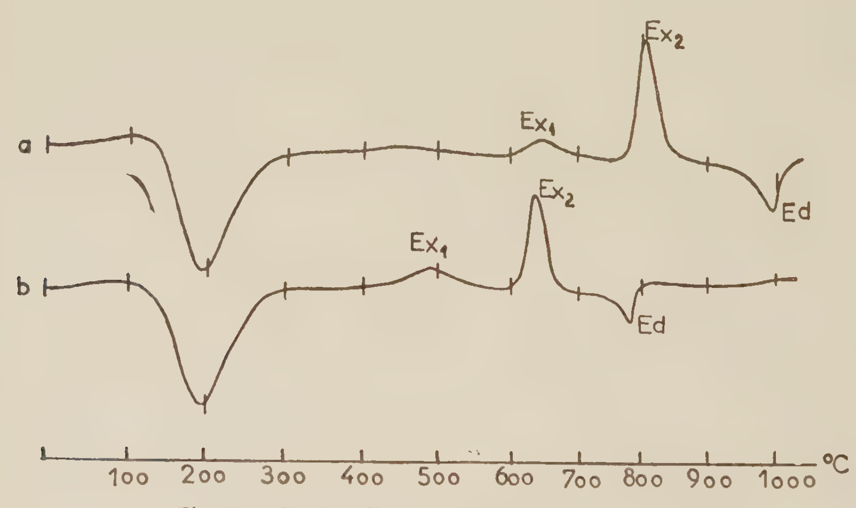


Fig. 1. — Courbes d'analyse thermique différentielle.
a. Mélange SiO_2-13 % FNa. *b*. Mélange SiO_2-13 % FK.

L'augmentation du taux de FNa ou de FK est pratiquement inefficace sur l'abaissement des températures des diverses transformations dès que ce taux est supérieur à 8 %.

Les diagrammes de poudre réalisés sur les produits d'ATD obtenus à différentes températures permettent de préciser les diverses transformations cristallines de la silice. Après le crochet Ex_1, de faible amplitude, qui traduit une réaction exothermique, apparaît une structure carac-

térisée uniquement sur le diagramme de rayons X par la raie 4,03 Å (plan 100 de la cristobalite) entourée d'un fort halo. Le deuxième crochet Ex_2, d'amplitude nettement plus grande, correspond à une réaction exothermique beaucoup plus importante pendant laquelle a lieu brusquement la formation de la cristobalite.

Ainsi, la cristallisation de la cristobalite s'effectue en deux étapes bien distinctes; l'état intermédiaire correspond à une organisation préférentielle des atomes sur les plans de plus forte densité réticulaire.

Lorsqu'on utilise FNa comme minéralisateur, on constate que la cristobalite reste en équilibre métastable jusqu'à la température de fusion du minéralisateur, bien que celle-ci soit située dans le domaine de stabilité de la tridymite (870-1470° C). La tridymite se forme seulement après la fusion de FNa (crochet Ed). A 1000° C, pour des taux de FNa supérieurs à 6 %, la cristobalite se transforme en totalité en tridymite, tandis que, pour des taux inférieurs à 6 %, on obtient un mélange de tridymite et de cristobalite.

Dans le cas où le minéralisateur est FK, dont la fusion a lieu à 780° C, c'est-à-dire dans le domaine de stabilité du quartz, la cristobalite subsiste après la fusion du minéralisateur. Puis, aux températures supérieures à 870° C, la tridymite se forme progressivement à partir de la cristobalite et, à 1000° C, pour des taux de FK supérieurs à 12 %, on constate qu'il ne subsiste plus de cristobalite.

La tridymite, obtenue à l'aide de FNa ou de FK, se présente au microscope sous la forme habituelle de lamelles hexagonales. Leur contour caractéristique paraît être particulièrement net quand le minéralisateur utilisé est FNa.

En conclusion, les précipités amorphes d'orthophosphate d'aluminium PO_4Al et de silice SiO_2, cristallisés en présence de carbonates et de fluorures de sodium et de potassium, donnent des réactions très comparables et les structures cristallines qui apparaissent au cours de l'évolution thermique sont les mêmes : tridymite et cristobalite. On constate que les températures des transformations homologues sont plus basses avec PO_4Al qu'avec SiO_2; cette remarque est en parfait accord avec les résultats connus sur les domaines de stabilité des variétés allotropiques de PO_4Al et de SiO_2 et montre que PO_4Al a des propriétés réfractaires moins bonnes que la silice. Toutefois, dans notre travail sur PO_4Al, nous n'avons pu mettre en évidence, par ATD, l'état intermédiaire que nous avons signalé plus haut à propos de SiO_2.

(1) J. Papailhau, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2336.
(2) J. Papailhau, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1191.

(*Minéralogie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

GÉOLOGIE. — *Étude de la fraction argileuse des lœss du Bassin de Paris.*
Note de M[lles] **Simonne Caillère** et **Véra Malycheff**, présentée par M. Paul Fallot.

L'étude des fractions argileuses < 2 μ extraites des lœss du Bassin de Paris met en évidence une grande analogie de leur composition minéralogique.

Essentiellement illitiques, toutes renferment de la kaolinite et une petite quantité de montmorillonite.

Afin de compléter un travail antérieur de l'une de nous [1], nous avons repris l'étude minéralogique d'une série de lœss du Bassin de Paris. Les échantillons ont été recueillis tantôt sur plateaux : à Villejuif (carrière La Fontaine), sur la butte de Montmorency (carrière Censier), au Nord-Est de Saint-Denis (carrière abandonnée), à Trappes; près de Rouen (carrière près Saint-Jacques-sur-Darnetal); à l'Est du Havre (carrière abandonnée); tantôt sur terrasses : terrasses de la Seine, à la Faisanderie, près Villeneuve-le-Roi, ou de la Marne à Chelles.

Ces matériaux sont des lœss typiques à l'exception de celui de Trappes et des deux recueillis sur terrasses qui sont des lœss sableux.

Quant à celui de Saint-Jacques-sur-Darnetal, il est typique par sa granulométrie, mais il présente la particularité d'avoir été décalcifié dans le milieu naturel. Les autres échantillons ont été décarbonatés artificiellement grâce à un traitement à froid par l'acide chlorhydrique à 5 %.

La fraction < 2 μ a été extraite des lœss décarbonatés par la méthode au citrate d'ammonium, à l'exception de celle du lœss de Villejuif qui a été recueillie après une dispersion à l'ammoniaque.

Nous résumerons dans ce travail le résultat de nos recherches sur ces fractions argileuses.

Le matériel extrait présente, dans tous les cas, une teinte beige très claire.

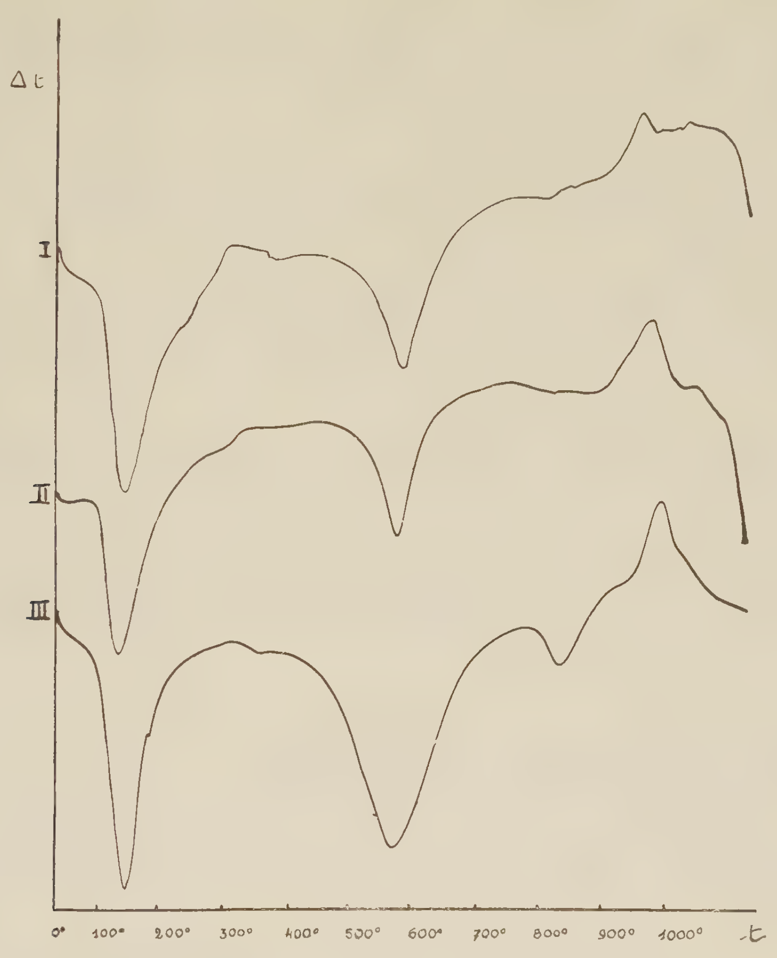
L'analyse thermique faite sur ces fractions donne des courbes analogues (courbe I, lœss de Saint-Denis et courbe II, lœss de la Faisanderie) qui se rapprochent beaucoup de celle d'une illite typique (courbe III).

On peut noter cependant que le crochet endothermique se situant vers 500° est légèrement plus resserré à la base dans les lœss sableux (courbe II). Signalons également que le phénomène exothermique d'importance variable présente en général un dédoublement.

Les diagrammes de rayons X obtenus avec les poudres et les plaquettes ont qualitativement les mêmes caractères. On y reconnaît les raies de l'illite qui est nettement le constituant dominant. Près du centre, au-delà de la raie à 10 Å, se place un halo large et diffus jusqu'à environ 14 Å. On y reconnaît parfois une raie qui montre après immersion dans le glycérol, un phénomène de gonflement, et qui après chauffage à 500°

se situe à 10 Å. Ce comportement montre que l'illite plus ou moins fortement altérée est associée à de la montmorillonite.

Signalons en outre qu'une raie à 7,5 Å est toujours présente, bien définie dans les diagrammes de plaquettes et un peu mieux marquée dans ceux des lœss sableux.



Courbes thermiques différentielles de la fraction argileuse extraite de lœss.

I. Lœss typique du Nord-Est de Saint-Denis.
II. Lœss sableux de la Faisanderie.
III. Illite typique de l'Illinois.

En résumé, l'examen des diagrammes de rayons X permet de préciser que la fraction argileuse renferme, associée à l'illite, une certaine quantité de kaolinite et un peu de montmorillonite. Rappelons que A. Rivière a reconnu dans le lœss de Chevilly-Larue [2], [3] des phyllites à 7, 10 et 14 Å. Cependant cet auteur avait conclu à une interstratification des différents silicates ce qu'il ne nous a pas été possible, d'après les observations faites sur nos diagrammes.

L'étude thermopondérale confirme l'analogie de ces dépôts et montre une perte totale d'environ 15 %, excepté pour le lœss de Villejuif qui subit une diminution de poids plus élevée qui atteint 23 %. Pourtant la teneur en eau hygroscopique est la même soit 6 %. La perte d'eau à haute température se répartit un peu inégalement. Dans les lœss typiques on note toujours une perte de poids de quelques pour-cents entre 200 et 360°, ce que l'on n'observe pas avec les lœss sableux. Ce départ d'eau à relativement basse température est à rapporter à l'illite, minéral un peu plus abondant dans les lœss typiques.

De cet ensemble de résultats nous pouvons conclure que la fraction argileuse des lœss du Bassin de Paris est essentiellement illitique. Ce minéral présente des phénomènes d'altération plus ou moins marqués qui sont peut-être à l'origine du minéral montmorillonitique [4].

Quant à la kaolinite, toujours présente, elle est plus abondante dans les lœss sableux, ce qui s'interprète facilement pour le lœss de Trappes, qui repose sur des sables kaoliniques de Lozère, mais ne peut encore être expliqué pour les dépôts sur terrasse.

Ces résultats tendent à prouver, comme il avait été indiqué antérieurement par l'une de nous, que les lœss du Bassin de Paris présentent une homogénéité de leurs fractions argileuses. Peut-être ces conclusions pourront-elles être étendues à l'ensemble des formations lœssiques, comme le laisseraient entrevoir les résultats obtenus avec un échantillon de Chine [2], [3] et une série de prélèvements effectués dans la région Sud-Ouest de l'Iowa (U. S. A.) [5].

(1) V. Malycheff, *C. R. Congrès Soc. Sav.*, Paris, 1937, p. 293-295.
(2) A. Rivière, *Bull. Soc. Géol. de Fr.*, 1946, p. 43-54.
(3) A. Rivière, *Bull. Soc. Géol. de Fr.*, 1946, p. 463-469.
(4) S. Caillère, S. Hénin et R. Guennelon, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1741.
(5) D. T. Davidson et R. L. Handy, *Clay and Clay Minerals Proc. of second Nat. Conf. Columbia Missouri*, U. S. A., 1954, p. 190-208.

PÉTROGRAPHIE. — *Les syénites métasomatiques de Kirumba (Kivu) et le caractère potassique des laves des Virunga.* Note (*) de M. **Marcel-E. Denaeyer**, présentée par M. Charles Jacob.

La métasomatose sodique des micaschistes urundiens et leur désilication par une carbonatite ont produit les syénites feldspathoïdiques à minéraux radioactifs de Kirumba. Leur âge de formation serait relativement récent. La libération de la potasse au cours des réactions explique d'une façon satisfaisante les caractères spéciaux des laves des Virunga.

En faisant connaître, jadis (1927), l'existence d'un massif de syénites néphéliniques à Kirumba (territoire de Rutshuru) à la bordure Ouest

du fossé tectonique du Kivu, A. Lacroix et F. Delhaye [1] rapprochaient le fait du caractère néphélinique et leucitique des laves de la chaîne volcanique des Virunga, toute proche.

Tandis qu'en 1937, A. Holmes, — aujourd'hui rallié à l'hypothèse de R. A. Daly [2] —, tentait d'expliquer la composition de ces laves par des réactions hypothétiques compliquées excluant l'intervention des carbonates, inconnus à cette époque dans le socle précambrien de la région des Virunga, S. J. Shand soulignait au contraire, dans son Traité, que cette région devait être une région critique quant à l'hypothèse d'après laquelle le calcaire joue un rôle dans la formation de la lave leucitique « a critical one for the hypothesis that limestone plays a part in the generation of leucitic lavas ».

Depuis, maintes formations calcaires ou dolomitiques y ont été découvertes et P. de Béthune [3] a révélé récemment l'existence d'une carbonatite authentique à une trentaine de kilomètres au Nord-Ouest du massif de Kirumba.

J'ai entrepris, en 1956 [4], l'exploration systématique de ce dernier. D'une superficie d'environ 25 km^2, il est formé principalement de syénites à sodalite et cancrinite (losite) avec ou sans néphéline, passant localement à la lujaurite, tandis qu'à la bordure Nord du massif se développent des syénites micacées qui font la transition avec les micaschistes de l'Urundi inférieur qui l'encadrent. Cette formation comprend aussi des quartzites fénitisés et des itabirites.

L'étude pétrographique et chimique d'un matériel abondant conduit aux conclusions et hypothèses suivantes :

1. Les syénites de Kirumba résultent de la métasomatose sodique et de la désilication des micaschistes avec élimination partielle de la potasse. L'apport de soude et les réactions d'échange avec une carbonatite dont l'existence est attestée par de nombreuses inclusions de calcite peuvent s'interpréter par des équations qui traduisent fidèlement les faits observés, à condition de faire appel à l'hypothèse persédimentaire du sodium congénère, de W. Nieuwenkamp [5].

L'équation de base est la suivante : $CO_3Ca + 2\,ClNa \rightarrow CO_3Na_2 + Cl_2Ca$, et la succession des réactions métasomatiques se résume ainsi, en ce qui concerne les coupholites :

1° microclinisation de la muscovite;

2° albitisation du microcline *avec élimination de potasse*;

3° désilication de l'albite et production de néphéline, sodalite et cancrinite.

Les barylites suivent une voie indépendante. Ils résultent de réactions métasomatiques à partir de la biotite (lépidomélane) d'après le schéma suivant :

4° albitisation du lépidomélane *avec élimination de potasse* et de fer;

5° albite + magnétite + CO_3Ca → néphéline + acmite + mélanite.

Les réactions ci-dessus se passent sur place et n'impliquent pas de diffusions à grande distance. Il y a également élimination de CO_2.

D'autres réactions accessoires produisent : sphène, fluorite, apatite, idocrase, etc. Le zircon et de nombreux minéraux rares sont le plus souvent associés aux barylites. J'ai reconnu avec plus ou moins de certitude : thorite, cérite, chevkinite, euxénite, allanite, pyrochlore et minéraux du groupe de la lavenite et de la wöhlérite.

La mesure de l'activité α faite à l'aide d'émulsions nucléaires, par M[mes] S. Deutsch et G. Poulaert, a confirmé la présence de nombreuses inclusions de minéraux radioactifs.

J'extrais d'une vingtaine d'analyses nouvelles (par M[lle] J. Heirwegh) les cinq suivantes qui suffisent à montrer l'évolution chimico-minéralogique des roches de Kirumba.

	A.	B.	C.	D.	E.
SiO_2	48,03	55,59	54,13	55,68	59,05
Al_2O_3	27,70	23,97	15,97	19,70	14,95
Fe_2O_3	6,24	1,09	6,43	1,56	6,95
FeO	0,41	1,92	4,66	1,01	1,18
MnO	Tr.	Tr.	0,64	0,17	0,22
MgO	0,00	2,68	Tr.	Tr.	0,51
CaO	1,28	2,17	2,38	2,58	2,27
Na_2O	Tr.	3,08	9,53	11,26	9,16
K_2O	8,92	7,70	2,32	4,64	5,04
TiO_2	1,14	0,31	0,95	0,32	0,20
P_2O_5	0,03	Tr.	Tr.	Tr.	0,00
H_2O^+	5,31	0,37	0,00	0,17	0,86
H_2O^-	0,97	0,21	0,00	0,11	0,16
CO_2	0,10	0,10	0,98	1,26	0,17
Cl_2	–	–	–	0,49	0,03
SO_3	–	–	–	0,34	0,00
B_2O_3	–	0,12	–	–	–
	100,13	99,31	99,34	99,99	100,75
				—0,10 (O)	
				99,89	

Roches.	N°	Paramètres.	$\frac{K_2O}{Na_2O}$ (*).	$\frac{Al_2O_3}{K_2O + Na_2O}$ (*).
A. Muscovitoschiste	56.195	I'.4'.'2.1	∞	2,86 (corindon virtuel)
B. Syénite à deux micas	56.163[5]	I (II).5.2.(2) 3	1,64	1,76 (corindon virtuel)
C. Syénite à biotite	56.164	II.(5) 6.1.4 (5)	0,30	0,89 (ægyrine virtuelle)
D. Syénite à néphéline, sodalite et cancrinite	56.163[1]	I (II).6.1.4	0,30	0,85
E. Lujaurite	56.189	II.(5) 6.1.4	0,36	0,73

(*) Rapports moléculaires.

2. Plusieurs petits massifs de syénites, presque identiques à ceux de Kirumba, sont connus à l'Ouest des Virunga et en Urundi. On connaît aussi, au Kivu, des granites hyperalcalins (fénitisés). Il n'y a pas de raison de penser que des roches analogues n'existent pas sous les champs de laves des Virunga.

La potasse éliminée par les réactions (2) et (4) peut, dès lors, s'incorporer à des magmas basaltiques eux-mêmes différenciés en basanites, néphélinites, etc., par désilication carbonatitique. Ainsi s'expliquerait d'une façon simple et satisfaisante la nature spéciale des laves potassiques (leucitites, mikénites) et sodopotassiques (kivites, leucitenéphélinites) des Virunga dont l'origine était encore considérée en 1952, par T. F. W. Barth, comme « an unsolved problem » (un problème non résolu).

3. L'extrême fraîcheur des syénites de Kirumba, l'absence de déformations mécaniques et de rétrométamorphose, jointes à l'absence ou à la faible métamictisation de la plupart de leurs minéraux radioactifs, suggèrent un âge de formation relativement récent.

(*) Séance du 14 octobre 1957.

(1) *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 589.

(2) *American Mineralogist*, 35, 1950, p. 772-792.

(3) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1132.

(4) M.-E. Denaeyer, *Bull. Acad. Roy. Sc. Col.*, nouv. série, 3, 1957, p. 668-671.

(5) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6e série, 6, 1956, p. 407-429.

(*Laboratoire de Minéralogie, Université de Bruxelles, Belgique.*)

PÉDOLOGIE. — *Mise en évidence d'un effet de dislocation du granite à biotite par traitement à l'eau oxygénée*. Note de MM. **Stéphane Hénin** et **Georges Pédro**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Conduits au cours de certaines expériences sur l'altération des roches à utiliser un traitement à l'eau oxygénée concentrée pour détruire des impuretés organiques, nous avons pu constater que le granite à biotite des essais subissait en même temps une intense désagrégation. Cette observation nous a donc amenés à envisager l'action de ce réactif sur la désagrégation des roches.

Traitement du granite par H_2O_2 *à chaud.* — Un morceau de granite à biotite de 21 g environ a été mis au contact de 70 ml de H_2O_2 à 110 volumes et porté au bain-marie à 80°. La désagrégation a débuté presque immédiatement en provoquant la séparation de petites particules rocheuses et notamment de paillettes de biotite complètement mordorisées. Au bout de 4 h, les produits désagrégés ont été séparés et pesés, puis le bloc résiduel a été remis au contact de 70 ml de H_2O_2 fraîche et de nouveau porté au bain-marie pendant 4 h. Cette opération répétée quatre fois a donné les résultats suivants :

Nos des opérations	Durée du traitement (h).	Poids du bloc au départ de chaque opération (g).	Poids des particules libérées à chaque opération (g).	Poids total des particules libérées (g).	Pourcentage de la désagrégation.
1...........	0– 4	20,97	1,74	1,74	8,3
2...........	4– 8	19,23	2,39	4,13	22,2
3...........	8–12	16,84	2,89	7,02	33,5
4...........	12–16	13,95	2,66	9,68	46,3

Bloc résiduel : 11,29 g; produits de désagrégation : 9,68 g.

Il apparaît donc qu'après *seize heures* de traitement à l'eau oxygénée, 46,3 % de la masse initiale de granite ont été complètement désagrégés.

D'autre part, on a procédé à l'étude granulométrique et minéralogique de l'ensemble des produits obtenus au cours de chaque opération :

	Étude granulométrique.		Étude minéralogique (pour 100 particules).			
Fractions.	Poids (g).	Pourcentage.	Débris de granite.	Grains de quartz.	Particules de feldspath.	Paillettes de biotite.
> 5 mm....	2,74	30,0	100	–	–	–
2–5 mm....	2,76	30,0	80	3	2	15
1–2 mm....	1,70	18,0	–	10	40	50
0,5–1 mm..	1,03	11,5	–	3	31	66
0,2–0,5 mm.	0,74	8,0	–	–	22	78
0,1–0,2 mm.	0,12	1,8	–	–	15	85
< 0,1 mm..	0,055	0,6	–	–	6	94

Ainsi, on peut constater :

1° Que le bloc de granite a subi *une véritable fragmentation mécanique* comme le montre la présence de fragments de roche. En effet, 60 % des produits de la désagrégation ont une taille > 2 mm.

2° Que des trois minéraux du granite, le mica semble le plus fragile à l'eau oxygénée qui provoque une *pulvérisation des paillettes*, probablement cause du phénomène de dislocation (concentration dans les fractions *fines*).

Traitement du granite par H_2O_2 *à froid.* — Afin d'examiner plus en détail le mécanisme de la désagrégation, des essais de même type ont été conduits à la température ambiante. A cet effet, trois morceaux de granite d'un poids total de 23 g environ ont été immergés et abandonnés sans agitation à la température du laboratoire dans 50 ml de H_2O_2 à 110 volumes qu'on renouvelait tous les 10 jours. Simultanément, et à titre de comparaison, on a fait subir le même traitement à trois fragments de lave de Volvic. En surveillant quotidiennement les essais, on a pu constater que la désagrégation du granite s'était réalisée en trois étapes bien distinctes :

1° Une étape assez longue (un mois environ) pendant laquelle l'attaque a été relativement peu intense et marquée par la séparation de paillettes de biotite. C'est ce qu'on peut appeler *la phase d'incubation*.

2° Une *phase de fragmentation* (une semaine) où l'on note brusquement la rupture interne des blocs en un certain nombre de fragments.

3° enfin, *une phase de pulvérisation* des morceaux au cours de laquelle on arrive progressivement à la *séparation* et à l'*amenuisement* des constituants de la roche. Cette étape est d'autant plus complète qu'elle est plus longue. Elle a eu une durée de un mois dans l'expérience présente.

Pendant le même temps, les fragments de lave de Volvic n'ont présenté aucun signe de désagrégation.

Ainsi, il ressort de cet essai trois faits essentiels :

a. Le traitement par H_2O_2 à froid provoque une désagrégation *rapide* et *complète* du granite à biotite (100 %) alors qu'il n'a aucune action sur la lave de Volvic (0,03 %).

b. Comme le montre le tableau ci-après, ce procédé fournit encore un fort pourcentage d'éléments > 2 mm (34,70 %).

Fractions.	Poids (g).	Pourcentage.	Fractions.	Poids (g).	Pourcentage.
> 5 mm....	3,42	14,80	0,1–0,2 mm......	0,36	1,55
2 –5 »	4,67	19,80	20 μ–0,1 »	0,14	0,58
1 –2 »	9,42	40,80	2 μ–20 μ..........	0,030	0,14
0,5–1 »	3,83	16,60	< 2 μ............	0,022	0,10
0,2–0,5 »	1,23	5,33			

c. Il provoque aussi la division des paillettes de micas.

Finalement, ces deux essais conduisent aux conclusions suivantes :

Tout d'abord il convient de recommander une grande prudence lors de la préparation d'échantillons de terres, renfermant des fragments de roches altérées, en vue de l'analyse granulométrique. En effet, les traitements classiques à l'eau oxygénée destinés à détruire la matière organique ([2]) peuvent modifier sensiblement les résultats de l'analyse.

D'autre part, et contrairement à ce qui avait été obtenu antérieurement sous l'action de facteurs *physiques* tels que les pressions de cristallisation des sels ([1]), le granite à biotite s'est montré beaucoup plus sensible que la lave de Volvic à l'action d'un facteur *chimique* énergique : *l'eau oxygénée*. Cette vulnérabilité est attribuable à la fragilité de la biotite qui tend d'ailleurs à se rassembler dans les fractions de plus en plus fines et notamment dans la phase *argile*. Ce fait est conforme aux observations effectuées sur des matériaux évolués *in situ* ([3]). Le phénomène étudié paraît donc limité aux roches contenant ce minéral tout en possédant une structure convenable.

([1]) G. Pedro, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2822 et 245, 1957, p. 333.
([2]) W. O. Robinson, *Journal of Agricultural Research*, 34, 1927, p. 339.
([3]) C. W. Correns et F. K. Schlünz, *Zeitschrift für Pflanzenernährung*, 44, 1936, p. 316; W. von Engelhardt, *Chemie der Erde*, 11, 1938, p. 17.

(*Institut national de la Recherche Agronomique, Laboratoire des Sols, Versailles.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les acides aminés libres des Euphorbes.* Note (*) de M. **Charles Montant**, transmise par M. Henri Gaussen.

Dans deux Notes antérieures [1], [2], nous avons étudié les acides aminés libres des organes d'*Euphorbia Characias* L. Ces recherches ont été étendues à 19 espèces d'Euphorbes. Elles peuvent être classées selon les principes de Vindt [3] de la façon suivante :

Thérophytes : *E. taurinensis* All., *E. segetalis* L.;

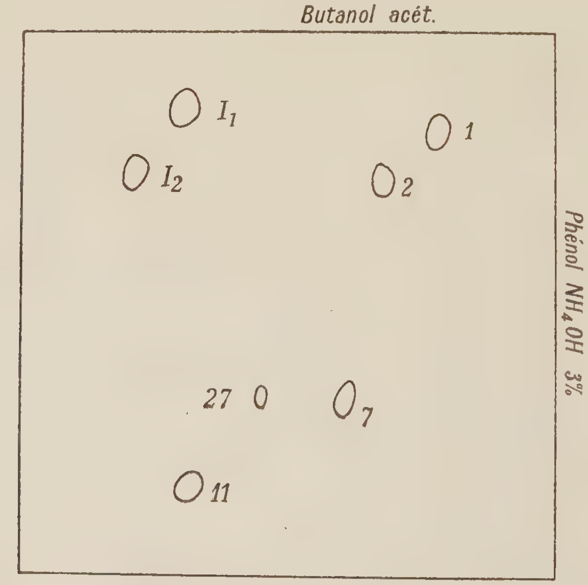
Hémicryptophytes : *E. Hibernica* L., *E. verrucosa* Jacq., *E. Gerardiana* Jacq., *E. Cyparissias* L., *E. dulcis* L., *E. biumbellata* Poir.;

Chaméphytes : *E. Nicæensis* All., *E. amygdaloides* L., *E. Characias* L.;

Nanophanérophytes : *E. dendroides* L., *E. splendens* Bojer;

Succulentes : *E. officinarum* var. *Beaumeriana* Berger, *E. caput Medusæ* L; *E. Ledieni*, *E. virosa* Wild., *E. Canariensis* L., *E. grandidens* [4].

Les analyses ont porté sur des échantillons de tiges et de feuilles fraîches d'un poids de 3 g récoltées deux années consécutives et dans des stations différentes (à l'exception des plantes succulentes). Après extraction par l'alcool à 70° à une température de 80° C on procède suivant la méthode chromatographique classique [5].



Position sur un chromatogramme schématique des taches inconnues I_1 et I_2 trouvées chez *E. taurinensis*, *E. segetalis*, *E. Cyparissias*. 1, acide aspartique; 2, acide glutamique; 7, α-alanine; 11, valine; 27, tyrosine.

Dans toutes les espèces citées, nous avons rencontré les acides aminés suivants : acide aspartique, acide glutamique, α-alanine et acide γ-amino-

butyrique, sérine, glycocolle, thréonine, β-alanine, proline, valine, phénylalanine, leucine, isoleucine, tyrosine, histidine, lysine, arginine; les amides : asparagine et glutamine; les acides α-aminoadipique et α-aminobutyrique ont été décelés chez *E. Characias*, *E. Nicæensis*. Les quatre premiers acides aminés cités sont de loin les plus importants dans toutes les espèces.

Cependant dans trois espèces : *E. taurinensis*, *E. segetalis* et *E. Cyparissias* deux taches colorables en jaune par la ninhydrine et de signification inconnue sont décelées dans la région indiquée par la figure 1.

L'étude de la variation de la teneur en acide glutamique et acide aspartique des divers organes montre que le premier domine dans les feuilles alors que le second est le plus important dans les tiges. Chez les Euphorbes succulentes, l'acide aspartique est prépondérant; or, on admet communément que, du point de vue morphologique, les tiges des plantes succulentes sont essentiellement des tiges (6) : l'analyse biochimique vient ici appuyer cette opinion.

On observe donc que le genre *Euphorbia* présente une composition en acides aminés libres relativement homogène et que des différences spécifiques des composés azotés ne devraient pouvoir s'observer qu'au niveau de corps plus complexes : peptides et protéines.

(*) Séance du 14 octobre 1957.

(1) Ch. Montant, *C. R. Soc. Biol.*, 60, 1956, p. 440.

(2) Ch. Montant, *C. R. Soc. Biol.*, 60, 1956, p. 796.

(3) *Monographie des Euphorbiacées du Maroc*, 1re partie (*Travaux de l'Institut Scientifique Chérifien*, n° 6, 1953).

(4) M. le Directeur du Jardin exotique de Monaco a mis à notre disposition plusieurs échantillons d'Euphorbes succulentes.

(5) P. Boulanger et G. Biserte, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1920, 1951.

(6) Il se peut, selon la théorie de Plantefol, que les lobes latéraux représentent des feuilles, mais il est probable que la masse générale correspond en majorité à des tissus caulinaires.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Ontogénie comparée de la tige feuillée et de l'inflorescence chez* Oenothera biennis *L.* Note de M. **Gaston Bersillon**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'apex inflorescentiel d'*Oenothera biennis* L. possède une structure semblable à celle du point végétatif et caractérisée, comme elle, par une zonation très nette : présence d'un méristème organogène annulaire entourant un méristème central peu actif. Cette zonation est vraisemblablement liée au fonctionnement plastochronique de l'apex.

Tige feuillée. — *a.* Au cours de l'hiver (mois de février), la plante est à l'état de rosette. Les feuilles sont disposées sur la tige très courte selon

deux hélices foliaires homodromes (contiguïté par juxtaposition des feuilles n, $n+2$, $n+4$,...) : les insertions foliaires sont relativement larges (arcs de 110° environ).

L'apex qui termine la tige (*fig.* 1) est en forme de plateau; on y reconnaît trois méristèmes distincts :

— au centre du plateau, un *méristème d'attente* aux cellules largement vacuolisées (*fig.* 4);

— sur le pourtour, un *anneau initial* reconnaissable à ses cellules petites, faiblement vacuolisées, renfermant chacune un noyau relativement volumineux par rapport à sa propre taille (*fig.* 5);

— au-dessous du méristème d'attente, un méristème aux cellules aplaties, fortement vacuolisées, engendre, par les divisions dont il est le siège, les files cellulaires qui forment la moelle : c'est le *méristème médullaire* (*fig.* 6).

L'apex végétatif présente donc une *zonation* caractéristique : méristème organogène annulaire (anneau initial) entourant un méristème central moins actif.

b. Au cours du printemps a lieu l'élongation de la tige feuillée; les feuilles qui sont produites alors ont des insertions plus étroites que celles de la rosette (arcs de 50° environ) : elles sont disposées selon trois hélices foliaires. L'apex présente une forme saillante (*fig.* 2) mais sa structure demeure inchangée.

Inflorescence. — L'inflorescence d'*Oenothera biennis* L. est une grappe simple sans fleur terminale. Les bractées inférieures sont de grande taille et leur forme est à peu près identique à celle des dernières feuilles : elles présentent d'autre part des insertions assez étroites (arcs de 50° environ) et sont disposées selon trois hélices bractéales qui prolongent exactement les trois hélices foliaires sous-jacentes. Le passage de la tige feuillée à l'inflorescence se fait donc sans *aucune variation phyllotaxique* [1].

L'apex inflorescentiel revêt une forme de plateau (*fig.* 3), comme si l'axe était tronqué à son extrémité. Trois territoires méristématiques se distinguent aisément :

— Un *méristème central* occupe le milieu du plateau; ses cellules sont relativement grandes et nettement vacuolisées (*fig.* 7);

— Un méristème annulaire entoure le précédent et s'en différencie par la taille et la faible vacuolisation de ses cellules (*fig.* 8). Ce méristème est le siège d'une prolifération cellulaire intense qui engendre les primordiums des bractées et des fleurs. On peut l'appeler *anneau organogène inflorescentiel*;

— Un méristème médullaire est à l'origine des files cellulaires très régulières qui composent la moelle (*fig.* 9).

La structure de l'apex inflorescentiel est donc du même type que celle de l'apex végétatif : on y observe la même zonation caractéristique.

La disposition des bractées et des fleurs sur l'axe de l'inflorescence, de même que l'étude de la formation des primordiums sur le pourtour de l'apex, prouve que cet apex inflorescentiel possède un *fonctionnement plastochronique* : en effet, dans l'anneau organogène, on peut observer simultanément des secteurs en cours de morphogenèse active, d'autres en voie de régénération, d'autres enfin à l'état de repos relatif.

Une différence est à signaler entre l'activité du point inflorescentiel et celle du point végétatif. La formation des primordiums floraux est très

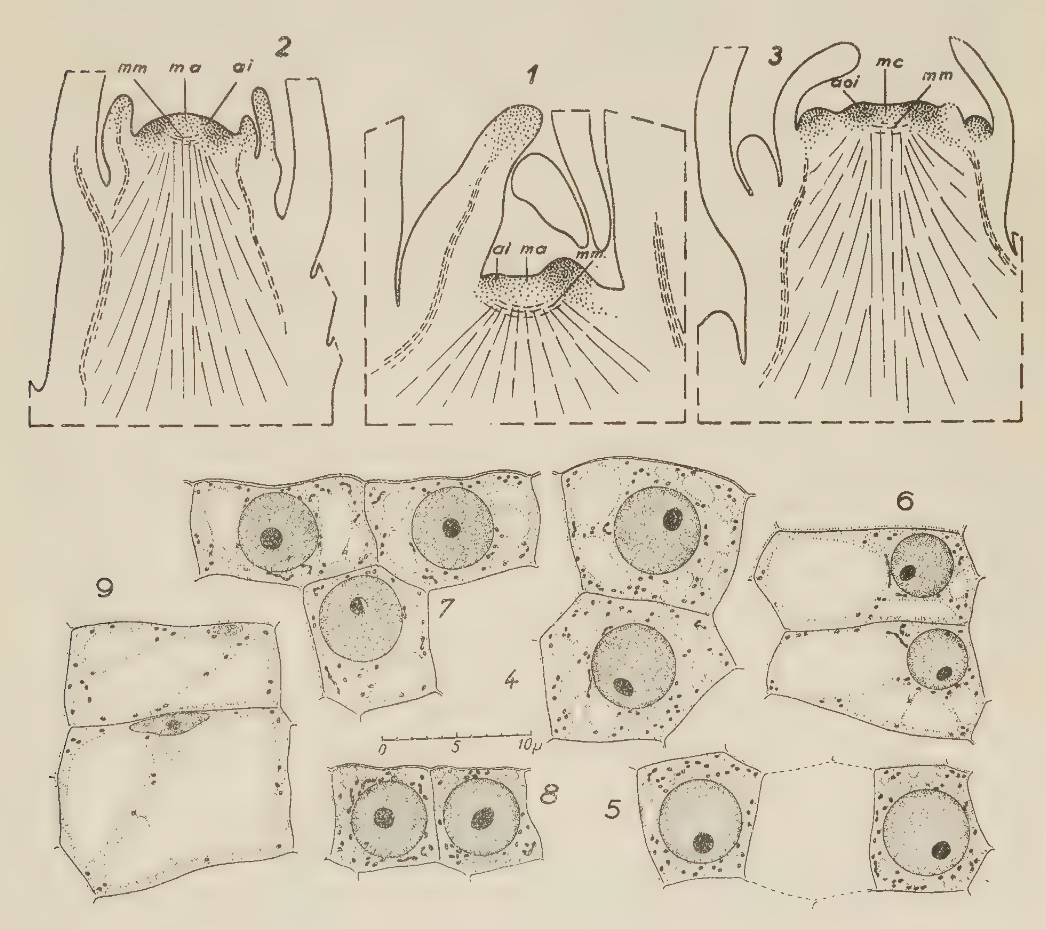


Fig. 1 et 2. — Point végétatif; coupes longitudinales.
1, plante en rosette; 2, phase d'élongation; a. i., anneau initial; m. a., méristème d'attente; m. m., méristème médullaire.

Fig. 3. — Point inflorescentiel; coupe longitudinale.
m. c., méristème central; a. o. i., anneau organogène inflorescentiel; m. m., méristème médullaire.

Fig. 4 à 9. — Caractères cytologiques des différents territoires méristématiques du point végétatif (4 à 6) et du point inflorescentiel (7 à 9).
4, méristème d'attente; 5, anneau initial; 6, méristème médullaire; 7, méristème central; 8, anneau organogène inflorescentiel; 9, méristème médullaire.

précoce : un initium est déjà visible, au contact même de l'anneau organogène, à l'aisselle de la bractée b_{n-4}, b_n désignant le dernier primordium bractéal formé. Dans la pousse feuillée, au contraire, l'initiation gemmaire débute seulement à l'aisselle de la 7e ou 8e ébauche foliaire, assez loin de l'anneau initial.

Ces observations doivent être confrontées avec celles que rapportent deux publications récentes relatives à d'autres plantes (*Beta*, *Cleome*) [2]. Les auteurs ont, eux aussi, constaté une zonation dans la structure de l'apex inflorescentiel, mais leurs conclusions ne sont pas concordantes quant à l'origine de l'anneau organogène inflorescentiel.

Dans le cas d'*Oenothera biennis* L. aucun fait ne s'oppose à ce que l'on considère cet anneau organogène comme la continuation de l'anneau initial végétatif (par voie de régénération).

D'ailleurs l'établissement d'homologies entre les territoires méristématiques du point végétatif et ceux du point inflorescentiel soulève de réelles difficultés tant sur le plan technique que sur le plan théorique. Je pense que la zonation d'un apex — végétatif ou inflorescentiel — est simplement liée au fonctionnement plastochronique de cet apex, c'est-à-dire à la production périodique d'organes régulièrement distribués sur le pourtour d'un axe commun. La zonation de l'apex serait donc indépendante de la nature des organes engendrés.

(1) Dans les parties plus élevées de la grappe, la disposition des bractées présente parfois des irrégularités ou des complications. D'autre part, la taille des bractées décroît progressivement du bas de la grappe vers son extrémité supérieure (une remarque analogue est valable pour la taille des feuilles étagées le long de la tige).

(2) Moustapha Hadj-Moustapha, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 710 ; A. Lance et P. Rondet, *ibid.*, 245, 1957, p. 712.

PHYTOCHIMIE. — *Formosanine et uncarines.*

Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

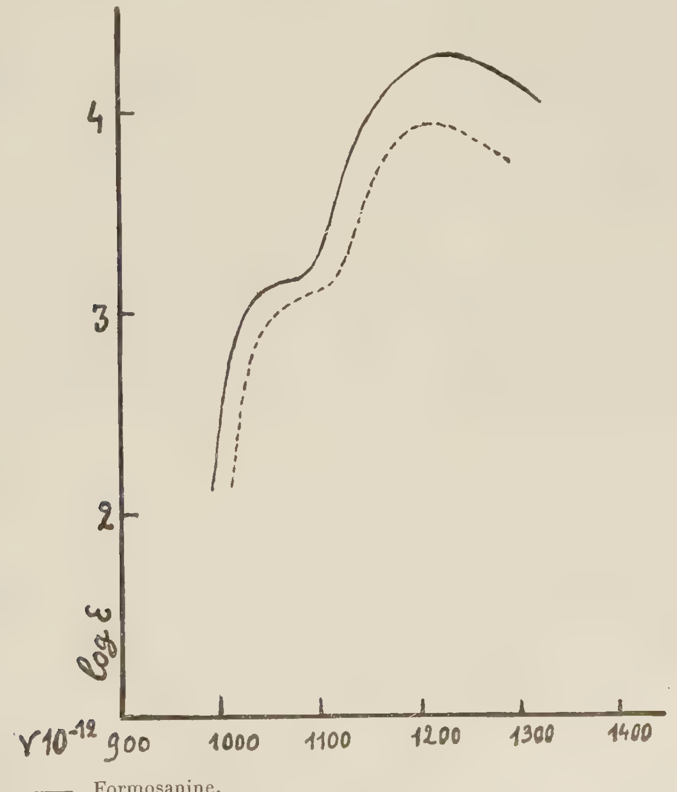
En 1928, H. Kondo, T. Fukuda et M. Tomita [1] ont extrait d'une Rubiacée-Naucléée de Formose, l'*Ourouparia Kawakamii* (Hayata) Raymond-Hamet, un alcaloïde cristallisé nouveau, l'hanadamine, qui a pour formule $C_{21}H_{24}N_2O_4$, possède un point de fusion de 187° et montre, en solution alcoolique, un pouvoir rotatoire de — 123°,7.

De l'*Ourouparia formosana* Matsumura et Hayata, une espèce de Formose, considérée par ses auteurs comme différente de l'*Ourouparia Kawakamii*, nous avons, en 1936 [2], isolé un alcaloïde que nous avons désigné sous le nom de formosanine, qui a pour formule $C_{21}H_{24}N_2O_4$ et dont le pouvoir rotatoire est de + 80°,3 dans l'alcool éthylique à 95°.

Ayant reçu de Formose un nouvel envoi d'un *Ourouparia* rapporté à l'*Ourouparia Kawakamii*, H. Kondo et T. Ikeda, en 1941 [3], n'y ont pas retrouvé d'hanadamine mais ont pu en extraire deux autres alcaloïdes qu'ils ont considérés comme nouveaux, l'un cristallisé, l'uncarine B, l'autre amorphe, l'uncarine A. Or, si l'on rapproche les caractères qu'ils ont attribués à leur uncarine B et ceux de notre formosanine, on constate qu'ils se correspondent exactement :

	Formosanine.	Uncarine B.
Pouvoir rotatoire dans le chloroforme	+ 91°,3	+ 91°,34
Point de fusion	202–218°	216–217°
Valeurs microanalytiques individuelles obtenues	C 68,16–68,41–68,5	C 68,22–68,27
	H 6,71–6,76	H 6,70–6,79
	N 7,82	N 7,85
	OCH_3 8,21	OCH_3 8,23
Nombre de méthoxyles contenus dans la molécule	1	1

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet sont également pratiquement identiques pour les deux alcaloïdes.



———— Formosanine.

- - - - - Uncarine B (d'après T. Ikeda, *Yakugaku Zasshi*, 62, 1942, p. 11).

L'identité de la formosanine (1936) et de l'uncarine B (1941) nous paraissant ainsi démontrée, le nom de cette dernière doit s'effacer devant celui de la première qui lui est antérieur de cinq ans.

On serait tenté de supposer que, si Kondo et ses collaborateurs n'ont pu isoler d'un premier lot d'*Ourouparia Kawakamii* que de l'hanadamine, d'un second lot que de la formosanine et de l'uncarine A, c'est parce que le premier de ces lots avait été exactement rapporté à l'*Ourouparia Kawakamii* alors que le second avait, en réalité, été fourni par l'*Ourouparia formosana*, mais la plupart des botanistes japonais, et en particulier T. Nakai et G. Koidzumi ([4]), admettent que ces deux plantes ne doivent pas être séparées taxinomiquement l'une de l'autre. On doit d'ailleurs ajouter que si l'uncarine A, l'alcaloïde amorphe que Kondo a extrait du second lot d'*Ourouparia* prétendu *Kawakamii*, a la même formule que l'uncarine B ou formosanine, il paraît s'en distinguer non seulement parce que son pouvoir rotatoire dans le chloroforme est un peu plus élevé : $+ 106°,5$ au lieu de $+ 91°,34$, mais encore parce que la déviation polarimétrique du chlorhydrate de l'acide aminé qu'on en obtient par traitement à la potasse est extrêmement différent de celle du dérivé correspondant de l'uncarine B puisqu'elle est de $+ 57°,19$ au lieu de $+ 119°,8$. En revanche, nous avons trouvé ([5]), dans l'*Ourouparia formosana*, un alcaloïde qui est bien distinct de la formosanine et qui, par ses réactions colorées et son activité sympathicolytique, se rapproche beaucoup de la gambirine extraite par nous ([6]) de l'*Ourouparia Gambir*. Notons que cette gambirine est différente de l'alcaloïde que T. Pavolini, F. Gambarin et G. Montecchio ([7]) ont désigné sous ce nom et qui, d'après eux, communique au réactif de Fröhde une coloration verte et non bleue. De fait, quand nous avons traité par l'acide sulfurique dilué les bases de l'*Ourouparia Gambir*, nous avons obtenu, d'une part un sulfate soluble et amorphe qui donne une coloration bleue avec le réactif de Fröhde et correspond à notre gambirine, d'autre part un sulfate insoluble et cristallisé qui colore en vert ce réactif et paraît identique à la gambirine des auteurs italiens.

(1) *Yakugaku Zasshi*, 48, 1928, p. 54 et 321.
(2) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1383.
(3) *Yakugaku Zasshi*, 61, 1941, p. 130.
(4) *Trees and shrubs indigenous in Japan proper*, 1, 2e éd., 1927, p. 515.
(5) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1721.
(6) RAYMOND-HAMET, *Bull. Acad. Méd.*, 112, 1934, p. 513.
(7) *Annali di Chimica*, 40, 1950, p. 654.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Gastrulation de l'œuf de Truite* (Salmo irideus) *en l'absence d'oxygène ou en présence d'inhibiteurs du métabolisme*. Note de M. **Charles Devillers**, Mme **Juliette Colas** et Mme **Anne-Marie Cantacuzène**, présentée par M. Louis Fage.

Certaines observations sur le développement de l'œuf de *Salmo irideus* en anaérobiose relative ont déjà été rapportées [1], [2].

Nous exposerons maintenant quelques résultats généraux sur le déroulement de la gastrulation en milieux totalement dépourvus d'oxygène ou additionnés d'inhibiteurs du métabolisme : cyanure de K, neutralisé, à M/1000; azothydrate de Na (NaN_3) à M/1000 et 2.4-dinitrophénol (DNP) à M/5 000 et M/10 000 [3].

Tous ces milieux provoquent une dissociation entre les mouvements morphogénétiques et la différenciation cellulaire : l'anaérobiose et CNK arrêtent tout de suite la multiplication et la différenciation; plus tard, seulement, ils affectent les mouvements. NaN_3 et le 2.4-dinitrophénol sont sans action sur les mouvements et ce n'est que lentement que le 2.4-dinitrophénol exerce son influence sur la différenciation [4].

Placée en milieu dépourvu de O_2 ou en présence de CNK, une jeune gastrula poursuit son épibolie pendant 48 h, puis s'arrête; si l'œuf est mis en expérience au stade épibolie 3/4, ce temps est abaissé à 12 h environ; il n'est plus que de quelques heures aux stades ultimes de la fermeture du blastopore. L'invagination se poursuit elle aussi [5], pendant un temps d'ailleurs difficile à évaluer.

Les divisions cellulaires s'arrêtent très tôt; elles ont totalement disparu après 24 h de traitement; tous les noyaux sont au repos ou bloqués à divers stades de la mitose (anaérobiose); le réseau chromatinien se dissocie et la chromatine se groupe en un ou deux gros amas. Les noyaux s'arrondissent, même s'ils présentaient au départ un étirement prononcé (plaque médullaire); dans le CNK, ils s'hypertrophient. Après 48 h de traitement les limites entre les divers organes s'estompent.

La différenciation cellulaire restant bloquée au stade de mise en expérience, l'embryon cesse de se développer sur un germe qui poursuit son épibolie; ainsi la plaque médullaire d'une jeune neurula, bien marquée au départ, est réduite 48 h après à une mince lame, indistincte, distendue par l'étalement du germe.

Ces transformations ne provoquent pas un blocage irréversible de la morphogénèse. L'œuf replacé en eau courante après 24 ou 48 h de traitement reprend son développement après un « temps de reprise » variable

selon les pontes (de 0 à 72 h). L'organogenèse est tout à fait normale après anaérobiose; par contre, CNK laisse des marques indélébiles de son action sur la différenciation cellulaire.

En présence de NaN_3 ou de 2.4-dinitrophénol, une jeune gastrula poursuit son développement; l'embryon se constitue et le blastopore se ferme au bout de 6-7 jours comme celui des témoins. Notons qu'avec le DNP M/5 000 la fermeture présente environ 24 h de retard sur celle des témoins.

L'action du 2.4-dinitrophénol sur la différenciation apparaît assez complexe. Dans M/5 000, l'activité mitotique marque un net ralentissement après 48 h; des anomalies apparaissent; à 72 h les mitoses sont rares et anormales; à 120 h elles ont cessé : le nucléole a pris un aspect vésiculeux et le réseau chromatinien est fortement altéré.

En même temps qu'il se met en place, le matériel cellulaire s'accroît de moins en moins, ce qui explique que, comparé aux témoins, l'embryon est moins long et surtout beaucoup plus grêle, tandis que son aspect général est assez proche de la normale.

Par ailleurs, le DNP paraît frapper surtout les cellules en voie de différenciation. Ainsi le matériel marginal qui pénètre dans l'embryon au niveau du bouton terminal s'ordonne avec peine en masses cordale et mésoblastiques. Dans ces groupements, mal séparés les uns des autres, la différenciation progresse beaucoup plus lentement que chez les témoins; comme l'embryon s'allonge, la zone indifférenciée postérieure, très courte chez un embryon normal, acquiert ici une longueur importante.

Sur les cellules déjà différenciées le DNP agit peu, mais frappe sévèrement les zones en pleine activité : sur des embryons mis en expérience à épibolie 1/2 et demeurés 6 et 7 jours dans ce milieu, la partie moyenne de la corde a peu évolué, tandis que son extrémité antérieure, fortement altérée, commence à disparaître.

Les placodes se développent mal. Par contre, la plaque médullaire poursuit sa concentration et se détache de l'épithélium; dans l'axe nerveux s'individualisent les différentes régions du cerveau, que viennent ensuite frapper de nombreuses malformations.

(1) Ch. Devillers, *Proc. XIVe Int. Congr. Zool.*, Copenhague, 1953, p. 201-202.

(2) Ch. Devillers et J. Rosenberg, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1561.

(3) La température d'élevage se situe entre 7 et 9° C.

(4) L'étude microscopique des œufs traités par NaN_3 n'a pas encore été effectuée.

(5) Contrairement à ce qui avait été dit dans notre Note (2).

(*Laboratoire d'Anatomie et d'Histologie, Sorbonne.*)

NUTRITION. — *Analyse des effets nutritionnels de la prolactine chez la Ratte entière et castrée.* Note de Mlle **Geneviève Bourdel** et M. **R. Jacquot** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Chez la ratte entière, l'anabolisme induit par la prolactine porte harmonieusement sur la croissance pondérale et la protéinogenèse. Chez la ratte castrée, il en est de même pendant une courte période. Par la suite, l'anabolisme protidique s'estompe devant le catabolisme lipidique et il y a divergence entre les données de la balance et du bilan.

Nos études précédentes sur l'anabolisme gravidique de la ratte avaient montré le rôle déterminant que jouent les corps jaunes dans la première moitié de la gestation et les placenta par la suite [2], [3]. Dans les deux cas, l'intervention de la prolactine peut être invoquée, d'une part comme facteur lutéotrophique, d'autre part comme représentant probable de l'hormone placentaire du rat (Mayer, Mayer et Canivenc) [4], [5]. Ce sont les effets de la prolactine sur le plan nutritionnel que nous avons voulu démontrer directement. Ces effets ont été étudiés chez l'animal entier et castré.

Conditions expérimentales. — Tout au long de l'expérience, on suit les variations du poids vif et du bilan azoté.

Prépériode : 13 rattes adultes de 200 g environ sont soumises à un régime équilibré (20 % de protides) pour déterminer leur niveau nutritionnel normal ; la prépériode dure 1 mois.

Prolactine sur animaux entiers : par la suite tous les animaux recoivent en injection de la prolactine à raison de 60 U. I. par sujet et par jour et cela pendant 12 jours (Lot A). A ce moment tous les animaux sont castrés et le lot est divisé en deux.

Prolactine sur animaux castrés : 7 rattes continuent à recevoir de la prolactine pendant 20 jours (Lot B).

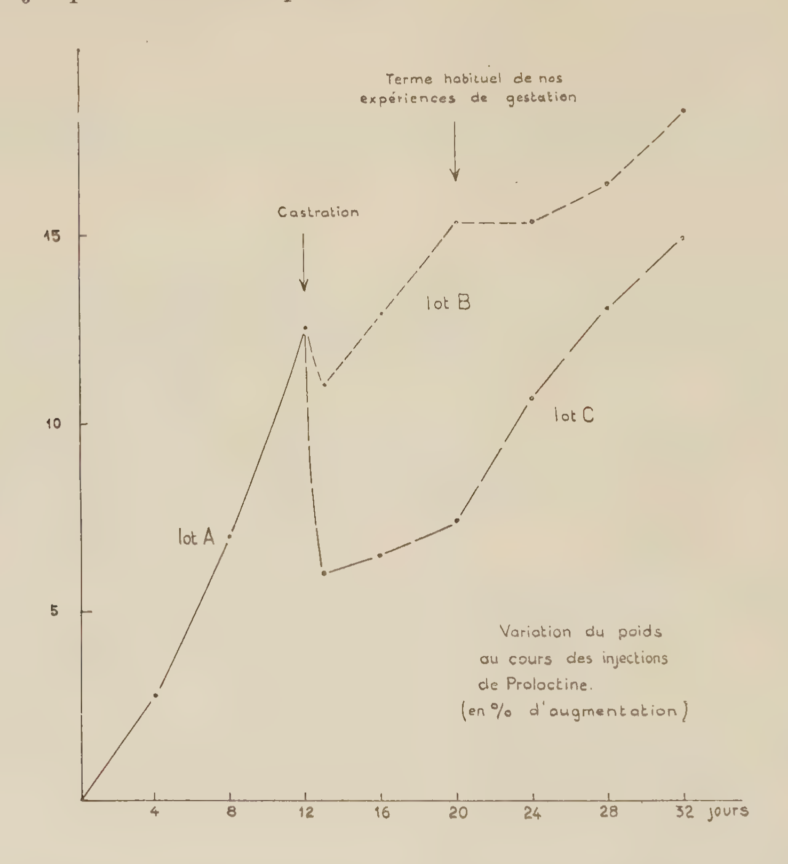
Témoins castrés : les 6 autres rattes castrées reçoivent pendant 20 jours une injection de 1 ml de solution de phosphate monopotassique à 1 % sans prolactine.

Courbes de poids. — Le graphique suivant indique les pourcentages d'augmentation du poids vif en prenant comme terme de référence le poids au jour de la première injection de prolactine.

Lot A. — La prolactine administrée à la ratte entière détermine une augmentation notable du poids vif : le gain de poids moyen qui n'était que de 0,4 g par jour et par rat au cours de la prépériode atteint 4 g par jour pendant les 12 jours d'injection.

Lot B. — La chute de poids après la castration est faible, la courbe reprend aussitôt sa progression pendant 8 jours, passe par un plateau puis remonte faiblement.

Lot C. — La chute de poids après la castration est très brutale, une légère reprise s'ammorce rapidement à laquelle fait suite une forte poussée qui se maintient jusqu'à la fin de l'expérience.



Bilans azotés. — *Lot* A. — Chez la ratte entière, la prolactine provoque une augmentation immédiate et importante de la rétention brute d'azote qui passe de 47 à 89 mg N par jour et du coefficient relatif de rétention azotée (C. R.) qui s'élève de 15 à 31.

Lot B. — Après castration, la ratte maintenue à la prolactine conserve pendant 8 jours ses aptitudes anabolisantes (N. retenu : 70 mg/j/rat; C. R. = 24,5); on observe par la suite une baisse du bilan et le C. R. peu à peu retombe à une valeur voisine de celle de la prépériode (18,8).

Lot C. — Après interruption de la prolactine, les rattes castrées perdent aussitôt leurs aptitudes anabolisantes : les C. R. tombent à un niveau très bas pendant 12 jours (C. R. = 10,4) et se relèvent ensuite progressivement (C. R. = 20).

Discussion. — *Lot* A. — La concordance est parfaite entre le gain de poids vif et la rétention azotée. En utilisant la formule suivante ($N \times 6,25 \times 4$) on peut évaluer l'accroissement de la masse du tissu protéique total. Dans le cas

présent, 1071 mg N équivalent à 26,7 g de tissu protéique, or le gain de poids vif a été de 26 g. Chez l'animal entier, l'anabolisme induit par la prolactine porte donc essentiellement sur la protéinogenèse.

Lot B. — Après castration le maintien de la prolactine se traduit de façon discontinue. Pendant 8 jours la croissance pondérale et la rétention azotée vont de pair, passé ce stade il y a divergence entre les deux. Au total l'azote retenu l'emporte très largement sur le gain de poids. Celui-ci n'a été en moyenne que de 16 g alors que les 1223 mg de N retenu devraient correspondre à l'élaboration de 30,6 g de tissu protéique. Les variations d'ensemble du poids vif reflètent la somme de deux phénomènes contraires. On peut penser que le gain de tissu protéique est masqué par la fonte des réserves grasses. On sait, en effet, que la prolactine diminue la teneur corporelle des lipides chez le rat et l'homme ([5]).

L'analyse des foies montre d'ailleurs qu'il n'y a pas simple mobilisation, mais destruction réelle. La masse protéique du foie se trouve, en effet, augmentée en valeur absolue et relative : N hépatique total par 100 g de poids vif atteint ici 131,7 mg.

Lot C. — Après castration et suppression de la prolactine, on retrouve un bon parallélisme entre la variation du poids et la rétention azotée : 945 mg N retenu équivalent à 23,4 g de tissu protéique, le gain de poids est de 19 g (le calcul statistique n'accuse aucune différence significative entre les deux valeurs). Dans ce cas, la masse protéique du foie est diminuée et ne correspond qu'à 111,4 mg N par 100 g de poids vif.

En résumé, chez l'animal entier les effets de la prolactine s'inscrivent harmonieusement sur le gain de poids vif et la rétention azotée. Chez l'animal castré, il y a dissociation entre les données de la balance et celle du bilan. Toutefois, après castration, le lot B recevant de la prolactine se comporte exactement comme les gestantes ayant subi une dissociation fœtoplacentaire totale et une castration dans nos précédents essais et cela pendant le même laps de temps (8 jours). Mais, ultérieurement, l'effet anabolisant s'estompe, par suite sans doute, de la mobilisation des lipides.

En ce qui concerne les témoins castrés, la reprise de poids peut s'expliquer par les seuls effets de la castration.

En comparant dans la phase terminale de cet essai les lots B et C, on voit d'ailleurs, dans nos conditions expérimentales, que la prolactine freine les effets de la castration sur le gain de poids.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme M. A. de Saintaurain.
([2]) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 552.
([3]) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 310.
([4]) *Arch. Sc. Physiol.*, 5, 1951, p. 247.
([5]) *Endocrinology*, **40**, 1947, p. 294.

(*Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

GÉNÉTIQUE. — *Sur les répercussions genétiques de la substitution de la thymine par le 5-iodouracyle dans l'acide désoxyribonucléique de* E. Coli 15 *T*⁻. Note (*) de Mme **Denise Luzzati**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La présence de 5-iodouracyle dans le milieu de culture de *E. Coli* 15 T⁻ provoque une augmentation du taux de mutation. Il semble y avoir une corrélation entre l'augmentation du taux de mutation et le taux de remplacement de la thymine par le 5-iodouracyle dans l'ADN de ces bactéries.

A la suite des observations de Weygand et coll. ([1]), D. B. Dunn et J. D. Smith ([2]), ainsi que S. Zamenhof et G. Griboff ([3]) ont montré qu'il est possible de provoquer l'incorporation d'analogues structuraux de la thymine dans l'acide désoxyribonucléique (ADN) de bactéries déficientes en thymine ou dans l'ADN de phages. Ces analogues (5-bromo, 5-iodo et 5-chlorouracyle) remplacent une partie de la thymine normalement présente dans l'ADN ([2]), ([7]).

L'ADN étant généralement considéré comme le principal support des caractères héréditaires, on pouvait s'attendre à ce qu'une modification de sa composition chimique entraîne des modifications génétiques. S'il ne semble pas qu'il y ait de changement *global* des caractères génétiques de la population bactérienne ayant incorporé du 5-bromouracyle dans son ADN ([3]), on a pu cependant constater ([5]) une augmentation de la mutabilité de phages cultivés dans des conditions favorables à l'incorporation de 5-bromouracyle dans leur ADN.

En vue d'une étude quantitative des variations du taux de mutation chez des bactéries ayant incorporé du 5-iodouracyle dans leur ADN, nous avons utilisé une souche déficiente en thymine, *E. Coli* 15 T⁻. Le 5-iodouracyle a une action inhibitrice très marquée sur la croissance de ces bactéries, qui se manifeste par une augmentation et du temps de doublement de la quantité de substance bactérienne et du temps de division.

Tableau I (*).

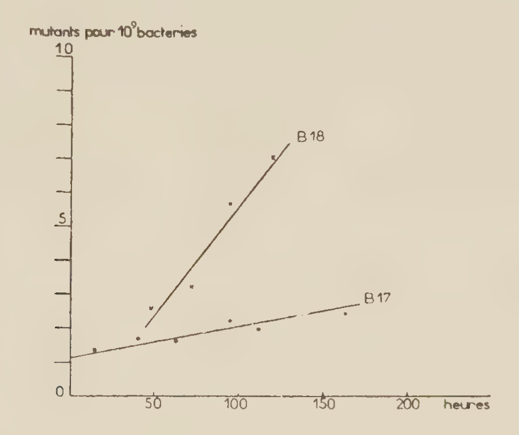
Temps de dédoublement de la substance bactérienne lors de la culture en présence de 5-iodouracyle.

5-iodouracyle.	Thymine 5.10⁻⁶ M.	1.10⁻⁵ M.	5.10⁻⁵ M.	1.10⁻⁴ M.
0	1	1	1	1
1 .10⁻⁵ M	–	1,2	1,1	1
5 .10⁻⁵ M	–	1,3	1,2	1
1 .10⁻⁴ M	–	2,1	1,4	1,2
5 .10⁻⁴ M	3,4	3	2	1,4
1 .10⁻³ M	–	–	7	1,6–3
1,5.10⁻³ M	–	–	–	1,9–4

(*) L'action inhibitrice du 5-bromouracyle bien que similaire semble être moins intense ([6]).

Cette action inhibitrice est d'autant plus forte que le rapport des concentrations 5-iodouracyle/thymine dans le milieu de culture est plus grand (tableau I).

Étant donné les différences de temps de division entre les bactéries témoin (c'est-à-dire cultivées en présence de thymine seule) et celui des bactéries cultivées en présence de 5-iodouracyle, il n'était pas possible de comparer leurs taux de mutation par le classique test de fluctuation (7). Pour remédier à cette difficulté, uniformiser les temps de division et effectuer une comparaison valable des taux de mutation, nous avons adopté la technique de culture continue (8), (9). Dans le bactostat (encore appelé chemostat ou bactogène) le temps de division est imposé aux bactéries par la vitesse de renouvellement d'un aliment dit « limitant »; la concentration des bactéries et celle des éléments nutritifs restent constantes dans le milieu de culture. Dans ces conditions, on peut établir le taux de mutation en portant, en fonction du temps, le nombre de mutants par rapport au nombre de bactéries (10) (*fig.* 1).



Augmentation du nombre de mutants streptomycinorésistants sous l'action du 5-iodouracyle.
B 17, témoin; B 18, culture en présence de 5-iodouracyle;
(19% de remplacement de la thymine par 5-IU dans l'ADN bactérien).

Nous avons utilisé le milieu synthétique de B. D. Davis (11) dans lequel le glucose était l'aliment limitant; la concentration de thymine étant toujours supérieure à celle qui en aurait fait à son tour l'aliment limitant. Nous avons étudié la mutation vers la streptomycino-résistance. Le taux de mutation spontané de *E. Coli* 15 T^- est très bas, aussi avons-nous dû éprouver au moins 10^{10} bactéries pour établir chacun des points des courbes expérimentales (*fig.* 1). Nous y sommes parvenus en réglant la concentration de glucose de manière à avoir 5 à 7.10^8 bactéries/ml dans le bactostat, et en les concentrant encore par centrifugation. Dans ces conditions, l'aération du milieu devient un facteur critique, et au cours de certaines

expériences (B 11 et B 13), c'est l'oxygène qui a été l'aliment limitant. Pour calculer le taux de substitution de la thymine par le 5-iodouracyle dans l'ADN nous avons effectué le dosage simultané, dans l'extrait trichloracétique (TCA) chaud, des bactéries lavées (eau distillée et TCA froid) de l'ADN ([12]) et de l'iode [méthode de Barker ([13]), légèrement modifiée]. Les résultats obtenus de cette façon concordent à 5 % près avec ceux que donne l'analyse chromatographique de l'ADN « iodée » hautement purifié (moins de 1 % de RNA).

Tableau II.

N° exp.	Thymine.	5-IU.	Aliment limitant.	Temps de division (h).	Taux mutation: par 10^{-11} bac. p/h.	Taux mutation: 5-IU/Taux mut. th.	Remplacement th (%).
B 11....	2.10^{-4}	0	O_2	3,6	0,9	–	
B 17....	2.10^{-4}	0	Glucose	4,5	0,9	–	–
B 13....	2.10^{-4}	4.10^{-4}	O_2	5,8	2	2,2	16
B 16....	2.10^{-4}	4.10^{-4}	Glucose	4,8	7,5	8,3	19
B 18....	2.10^{-4}	4.10^{-4}	»	5,2	6,5	7,2	19

Les résultats obtenus (tableau II) montrent une augmentation du taux de mutation lorsque les bactéries sont cultivées en présence de 5-iodouracyle.

Les données analytiques semblent en outre montrer une certaine corrélation entre le taux de mutation et le pourcentage de thymine remplacée par du 5-iodouracyle. On remarquera par ailleurs que, si le taux de mutation spontané est le même quel que soit l'aliment limitant, le taux de substitution de la thymine et le taux de mutation en présence de 5-iodouracyle (expériences B 13 et B 18) varient; ils sont plus élevés lorsque le glucose est l'aliment limitant que lorsque c'est l'oxygène.

(*) Séance du 7 octobre 1957.

(1) F. Weygand, A. Wacker et H. Dellweg, *Naturforschung*, 7b, 1952, p. 19.

(2) *Nature*, 174, 1954, p. 305.

(3) *Nature*, 174, 1954, p. 308 et 311.

(4) S. Zamenhof, B. Reiner, R. de Giovanni et K. Rich, *J. Biol. Chem.*, 219, 1956, p. 165.

(5) R. M. Litman et A. B. Pardee, *Nature*, 178, 1956, p. 524.

(6) S. S. Cohen et H. D. Barner, *J. Bact.*, 71, 1956, p. 588.

(7) W. Braun, *Bacterial genetics*, 1953, p. 62.

(8) J. Monod, *Ann. Inst. Pasteur*, 79, 1950, p. 390.

(9) A. Novick, *Ann. Rev. of Microbiology*, 9, 1955, p. 99.

(10) A. Novick et L. Szilard, *Cold Spring Harbour Symposium on Quant. Biol.*, 16, 1951, p. 337.

(11) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 35, 1949, p. 1.

(12) Z. Dische, *in Nucleic Acids*, 1, 19, p. 285.

(13) S. B. Barker, *J. Biol. Chem.*, 173, 1948, p. 315; F. Lachivier et J. Leloup, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1128.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Fractionnement des Formes L fixées du Protéus* P 18. Note (*) de MM. **Paul Mandel**, **Tullio Terranova** et Mlle **Monique Sensenbrenner**, présentée par M. René Fabre.

Des formes L fixées provenant du bacille Protéus P 18 ont été cultivées en milieu hypertonique avec un excellent rendement. Les diverses espèces morphologiques des Formes L ont été séparées par centrifugation différentielle et leur consommation d'oxygène a été déterminée.

Les méthodes de culture des Formes L (F. L.) telles qu'elles ont été décrites par R. Tulasne ([1]), L. Carrère et J. Roux ([2]), R. V. Abrams ([3]), P. F. Smith ([4]), L. Dienes et J. T. Sharp ([5]), s'adaptent parfaitement aux études morphologiques ou immunologiques. Cependant les techniques de ces divers auteurs s'avèrent très laborieuses quand il s'agit de préparer des quantités appréciables de F. L. C'est sans aucun doute la raison pour laquelle il existe très peu de données biochimiques concernant ces formes bactériennes. Aussi, pour avancer nos études sur le métabolisme des F. L. ([6]), il nous a fallu tout d'abord mettre au point une technique de culture fournissant aisément une quantité importante de substance.

D'après les travaux de J. Lederberg ([7]), la pénicilline inhibe la production de la membrane bactérienne donnant lieu à la formation de « protoplastes », qui, selon cet auteur, sont comparables aux F. L. géantes. Les « protoplastes » dans les milieux habituels de culture subissent une lyse, tandis qu'ils se maintiennent en milieu hypertonique et produisent des colonies L quand on les réensemence en milieu solide en présence de pénicilline. Tenant compte des données de Lederberg, nous avons cherché à réaliser des cultures de F. L. fixées en milieu hypertonique. Dans ce but, nous avons ensemencé des F. L. fixées, produites à partir du bacille Protéus P 18 et cultivées en surface selon R. Tulasne ([1]), dans du bouillon ordinaire contenant 20 % de sérum de cheval, 2 000 unités de pénicilline par centimètre cube et du saccharose à une concentration finale de 0,3 M. Après ensemencement, la culture a été soumise à une agitation rapide pendant 30 mn et ensuite mise à l'étuve à 37°. Au bout de 48 h, nous avons obtenu une culture abondante offrant 30 mg de substance sèche pour 100 ml de bouillon, ce qui correspond environ à 45 tubes de culture en surface après cinq jours. Il est évident que grâce à son rendement, la méthode de culture en suspension dans un milieu liquide hypertonique offre de très grandes facilités pour des études biochimiques. Il nous a également été possible de cultiver les formes L fixées dans un milieu synthétique, le milieu de Morgan et coll. ([8]), additionné de saccharose à la concentration finale de 0,3 M.

Pour ce qui est de l'aspect morphologique, nos cultures en bouillon hypertonique contenaient des formes globulaires de 8 à 12 μ ainsi que des formes plus petites et naines décrites par les différents auteurs. Nous n'avons pu mettre en évidence de formes géantes de 20 μ telles qu'elles existaient dans les cultures d'origine.

A partir de la culture en milieu hypertonique, nous avons effectué des ensemencements répétés en milieu également hypertonique et obtenu régulièrement les mêmes formes. De même, les réensemencements en milieu solide et en surface des cultures provenant du bouillon hypertonique ont donné respectivement des colonies L et des voiles avec la morphologie habituelle. Ces voiles ont d'ailleurs pu être réensemencés avec succès en milieu hypertonique.

Étant donné l'hétérogénéité des cultures de F. L., il nous a paru intéressant de chercher à séparer les diverses espèces morphologiques avant de poursuivre l'étude métabolique. Nous y sommes parvenus à l'aide de centrifugations différentielles à l'ultracentrifugeuse préparative L Spinco. Les formes globulaires de grande taille sédimentent après 10 mn de centrifugation à 2 200 t/mn (1000 g), les formes L de taille moyenne se déposent après 10 mn à 5 000 t/mn (2178 g), les formes plus petites se retrouvent dans le culot après 8 mn de centrifugation à 20 000 t/mn (34 850 g) et, enfin, les formes naines après 2 h à 30 000 t/mn (78 410 g). Le réensemencement de chacune de ces fractions, selon la méthode que nous avons décrite, a permis d'obtenir des cultures contenant toutes les espèces morphologiques de F. L. depuis les grandes jusqu'aux naines.

L'étude de la consommation d'oxygène des diverses espèces morphologiques de F. L. à l'appareil de Warbourg en milieu de Krebs oxygéné a permis de constater que les F. L. de petite taille, troisième fraction, possèdent la consommation d'oxygène la plus importante, en moyenne 23,4 μl d'O_2 par heure et par milligramme de substance sèche délipidée, alors que pour les formes naines, la consommation d'oxygène est pratiquement nulle.

Dans l'hypothèse qu'il existe une possibilité de passage des bactéries aux virus avec les F. L. comme stade intermédiaire, les formes naines ayant perdu les enzymes de l'oxydation aérobie présenteraient une étape dans le processus de perte progressive d'équipement enzymatique qui conduirait au virus.

(*) Séance du 14 octobre 1957.

(1) *Rev. Immunol.*, **15**, 1951, p. 223.

(2) *Montp. Méd.*, **47**, 1955, p. 405.

(3) *J. Bact.*, **70**, 1955, p. 251.

(4) *J. Bact.*, **70**, 1955, p. 552,

(5) *J. Bact.*, 71, 1956, p. 08.

(6) P. Mandel et T. Terranova, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1082.

(7) *J. Bact.*, 73, 1957, p. 144.

(8) J. F. Morgan, H. J. Norton et R. C. Parker, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 73, 1950, p. 1.

(*Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine Strasbourg, et Institut de Pathologie générale de l'Université de Turin.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur la production, en milieu liquide, de diastases protéolytiques par* Corynebacterium pyogenes. Note de MM. **Jean Verge, Rémy Richou** et **Claude Quinchon**, transmise par M. Gaston Ramon.

On sait, depuis longtemps, que *Corynebacterium pyogenes*, responsable d'un certain nombre d'infections des bovidés, des ovidés et des porcins, est un germe doué d'un pouvoir protéolytique très développé (1).

Au cours d'une série de recherches nous avons étudié, non plus son pouvoir protéolytique direct vis-à-vis de la gélatine par exemple, mais le pouvoir gélatinolytique et fibrinolytique de ses filtrats de culture.

Diverses souches ont été utilisées : Souche Desplanques (D), Souche P 79 et Souche Parot (P) isolées chez le Porc; Souche P 77 isolée chez le Mouton; Souche A 87, etc.

Plusieurs milieux de culture ont été employés : digestion papaïnique de viande de cheval (milieu R.A.P. de G. Ramon); bouillon de viande ordinaire (M); eau peptonée (P), seuls, ou additionnés de 1 pour 150 de glucose (g) ou de 1 pour 150 de glucose et de 10 pour 150 de sérum de cheval (S).

Des flacons de 250 ml, renfermant 150 ml de milieu recouvert d'une mince couche d'huile, étaient ensemencés avec une culture du germe en bouillon sérum et laissés à l'étuve à 37° pendant 7 à 14 jours.

Après filtration sur bougies Chamberland L 2 ou L 3, on évaluait le pouvoir gélatinolytique et fibrinolytique des filtrats ainsi obtenus.

Le tableau ci-après rend compte de certains des résultats obtenus.

Il ressort de l'ensemble de nos essais que *Corynebacterium pyogenes* se montre capable d'élaborer, lorsqu'il est cultivé en milieu à base de digestion papaïnique de viande de cheval ou en bouillon de viande ordinaire, une gélatinolysine; l'eau peptonée par contre ne se montre pas favorable à cette élaboration. L'addition de glucose ou de glucose et de sérum de cheval aux divers milieux utilisés nuit à la production de la gélatinolysine, alors qu'elle favorise l'élaboration de l'hémolysine. Nous avons aussi constaté, à maintes reprises, que lorsqu'une souche de *Corynebacterium pyogenes* donne un taux élevé de gélatinolysine, elle peut aussi donner un certain taux de fibrinolysine.

Souche.	Milieu de culture.	Temps de culture (j).	Gélatinolysine (unités).	Fibrinolysine (unités).
A 87	R. A. P.	7	+3 —5	—1
	R. A. P. + g	7	—1	—1
	R. A. P. + g + S	7	—1	—1
D	M	7	500	+3 —10
	M + g	7	—1	—1
	M + g + S	7	—1	—1
P	M	7	+50 —100	+1 —3
	M + g	7	—1	—1
	M + g + S	7	—1	—1
D	P	14	—1	—1
	P + g	14	—1	—1
	P + g + S	14	—1	—1
P 79	R. A. P.	11	+100 —300	+10 —15
	R. A. P. + g	11	+ 1 — 3	—1
	R. A. P. + g + S	11	+ 10 — 30	—1
P 77	R. A. P.	12	+ 50 —100	+3 —5
	R. A. P. + g	12	—1	—1
	R. A. P. + g + S	12	—1	—1

([1]) *Voir*, à ce propos : R. Lowell, *J. Path. Bact.*, 45, 1937, p. 339; J. Verge et F. Senthille, *Recueil Médec. Vétér.*, 117, 1941, n° 9. On trouvera, dans ces importants Mémoires, un grand nombre de renseignements et de références bibliographiques ayant trait à *C. pyogenes*.

SÉROLOGIE. — *Mise en évidence par la fixation du complément de la réaction entre acide désoxyribonucléique et sérum de malades atteints de lupus érythémateux disséminé.* Note (*) de MM. **Maxime Seligmann** et **Félix Milgrom**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les sérums de lupus érythémateux disséminé qui précipitent avec l'acide désoxyribonucléique (DNA) donnent aussi une réaction de fixation du complément positive avec ce corps. Ni la protamine, ni le lysozyme, mis en présence du DNA, ne fixent le complément. Ces faits plaident contre la nature histonique de cette substance sérique et font penser qu'il pourrait s'agir d'un anticorps anti-DNA.

L'un de nous a récemment montré l'existence de leucoprécipitines dans le sérum de malades atteints de lupus érythémateux disséminé (LED) en période évolutive ([1]) et a pu montrer que l'acide désoxyribonucléique (DNA) leucocytaire intervient dans cette réaction. Le sérum de ces malades contient une substance qui détermine une réaction de

précipitation avec des DNA de différentes origines; cette réaction a pu être mise en évidence par l'épreuve du disque (ring-test), par la technique d'Ouchterlony et en immunoélectrophorèse, mais sa nature immunologique doit être discutée ([2]). Polli et Celada ont également observé, en « ring-test », une réaction de précipitation entre le DNA et le sérum de deux malades atteints de LED ([3]). Il est probable que c'est la même substance sérique qui a été décelée par Miescher au cours des expériences qu'il a récemment effectuées avec la technique de l'hémagglutination passive ([4]); des expériences similaires sont actuellement entreprises dans notre laboratoire.

1° Nous avons étudié la réaction entre DNA et sérum de LED par la fixation du complément avec une technique analogue à celle antérieurement employée par l'un de nous pour la recherche d'anticorps anti-leucocytaires ([5]). Le volume utilisé pour chacun des cinq éléments de la réaction (sérums à étudier, DNA, complément, hématies de mouton, hémolysine) a été de 0,25 ml. Les hématies de mouton, lavées, étaient en suspension à 5 %. La concentration optima du complément de cobaye (complément lyophilisé de l'Institut Pasteur) a été estimée par titration préalable; pour la plupart des expériences, elle a été de 1/24e. Le sérum hémolytique a été utilisé en excès. Le DNA employé avait été isolé à partir du thymus de veau et nous avait été donné par M. Barbu. Toutes les réactions ont été effectuées avec cinq concentrations différentes de ce DNA dilué en milieu isotonique : 16, 8, 4, 2 et 1 μg/ml. Ce DNA n'avait aucune activité anti-complémentaire pour des concentrations inférieures à 100 μg/ml. Les sérums ont été examinés, après inactivation par chauffage de 30 mn à 56° C, aux dilutions de 1/5e et 1/10e. Aucun de ces sérums n'avait d'activité anti-complémentaire à la dilution 1/5e La fixation a été effectuée pendant une heure à 37° C; l'incubation à 37° C aussi, pendant 10 à 20 mn, jusqu'à hémolyse totale dans les tubes de contrôle.

2° Nous avons examiné 20 sérums prélevés chez 15 malades atteints avec certitude de LED. On voit sur le tableau que la réaction a été positive pour 10 des 14 sérums prélevés lors d'une poussée aiguë de la maladie; des 4 sérums ayant donné une réaction négative, 3 avaient été conservés pendant plus de six mois à — 20° (n°s 14, 15 et 16), mais tel était aussi le cas pour certains des sérums dont la réaction était positive. La réaction a été négative pour les 6 sérums provenant de malades en amélioration ou en rémission. Pour 2 malades, le sérum a été examiné à plusieurs reprises au cours de l'évolution (n°s 6 à 9 et 10 à 12) et les résultats observés concordaient avec l'état du malade.

Les 10 sérums positifs donnaient une réaction fortement positive à la dilution 1/5e; pour 4 d'entre eux la réaction était encore positive à la dilution 1/10e. Nous avons observé à plusieurs reprises que les réactions étaient plus fortement positives avec le DNA très dilué (4,2 et 1 μg/ml)

qu'avec le DNA plus concentré (8 ou 16 μg/ml). L'inverse n'a jamais été constaté. Ce phénomène de zone n'est pas dû à un simple « excès d'antigène » : le DNA, à des concentrations supérieures à 10 μg/ml, a une action « protectrice » qui abaisse la consommation du complément, non seulement dans la réaction étudiée, mais aussi quand on titre le pouvoir anti-complémentaire de sérums normaux longtemps conservés ou contaminés.

Réactions entre DNA et sérums de LED.

Sérums n°.	Stade évolutif.	Précipitation.	Fixation du complément.	Sérums n°.	Stade évolutif.	Précipitation.	Fixation du complément.
1.....	P	+	+	10.....	P	+	+
2.....	P	+	+	11.....	P	+	+
3.....	P	+	+	12.....	A	—	—
4.....	P	+	+	13.....	P	—	—
5.....	P	+	+	14.....	P	— (*)	—
6.....	P	+	+	15.....	P	— (*)	—
7.....	A	—	—	16.....	P	— (*)	—
8.....	R	+	+	17 à 20.	A	—	—
9.....	R	+	+				

P, poussée aiguë; A, amélioration ou rémission; R, rechute.

(*) Réaction de précipitation antérieurement positive à plusieurs reprises, devenue négative après conservation des sérums.

3° Plusieurs sérums normaux, fraîchement prélevés ou conservés, et 30 sérums de malades atteints d'hémopathies diverses (leucémies, en particulier) ont été étudiés dans les mêmes conditions que les sérums de LED et ont donné des réactions négatives.

4° Pour les 20 sérums de LED examinés, nous avons observé une nette corrélation (tableau I) entre les résultats des réactions de précipitation et ceux de la réaction de fixation du complément; les sérums ont été étudiés le même jour par les deux méthodes. Il est donc très vraisemblable que c'est la même substance sérique qui est décelée par les deux techniques.

5° Nous avons pratiqué la réaction de fixation du complément avec le DNA en utilisant, à la place du sérum, une solution soit de sulfate de protamine (Choay), soit de lysozyme (Armour). La protamine, qui a un pouvoir anti-complémentaire à des concentrations supérieures, a été étudiée à diverses dilutions échelonnées entre 150 et 1 μg/ml. Le lysozyme qui n'a aucune action anti-complémentaire a pu être étudié à des concentrations allant de 10 000 à 3 μg/ml. Pour ces expériences, le DNA a été utilisé à des dilutions progressives de 50 à 0,2 μg/ml. Aucune réaction positive n'a été constatée.

Dans une publication antérieure [2], l'un de nous a discuté la nature de la substance du sérum de LED qui réagit avec le DNA et a apporté

quelques arguments contre l'hypothèse d'une histone. Les expériences que nous rapportons fournissent de nouveaux éléments contre cette hypothèse et permettraient plus volontiers de supposer qu'il s'agit d'un anticorps anti-DNA. Encore faut-il rappeler que cette substance réagit avec des DNA d'origines très variées, animales et bactériennes.

6° Les 10 sérums de LED qui réagissent avec le DNA donnent aussi une réaction de fixation du complément positive si l'on utilise comme antigène les extraits leucocytaires contenant le DNA. Mais, dans ce dernier cas, outre la réaction avec le DNA, peuvent intervenir des réactions avec d'autres antigènes leucocytaires, puisque tel est le cas pour certains sérums de LED étudiés avec les techniques de précipitation (2). L'analyse des différents anticorps anti-leucocytaire au cours du LED mérite d'être poursuivie.

Les rapports entre la substance réagissant avec le DNA et le phénomène LE ne sont pas encore élucidés et font l'objet de nouvelles recherches. Mais les réactions avec le DNA pourraient déjà constituer une utile épreuve de diagnostic (6).

(*) Séance du 14 octobre 1957.

(1) M. Seligmann, *Vox Sanguinis*, 2, 1957, p. 270.

(2) M. Seligmann, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 243.

(3) E. Polli et F. Celada, Communication personnelle.

(4) P. Miescher, *Vox Sanguinis*, 2, 1957, p. 283.

(5) F. Milgrom, M. Palester, G. Wozmczo et Z. Dudziak, *Vox Sanguinis*, 2, 1957, p. 263.

(6) Ce travail étant terminé, nous avons reçu une lettre de M. Kunkel qui a récemment constaté des réactions positives entre DNA et sérum de LED par la technique de fixation du complément.

(*Service de Chimie microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

A 15 h 30 l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 55 m.

L. B.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 30 septembre 1957.)

Note présentée le 23 septembre 1957, de M. *Jacques Launey*, Effet Hall et magnétorésistance des lames minces d'antimoniure d'indium :

Page 1122, figure 1, en ordonnées, *au lieu de* Tension HV, *lire* Tension mV ; figure 2, en abscisses, *au lieu de* $\frac{1}{\text{épaisseur (Å)}}$, *lire* $\frac{10^2}{\text{épaisseur (Å)}}$.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de septembre 1957.

The experimental control of plant growth, with special reference to the Earhart plant research laboratory at the California Institute of technology, by Frits W. Went, with contributions by W. C. Ashby, L. T. Evans, A. W. Galston, H. Hellmers and Wm. M. Hiesey. Waltham, Mass., Chronica Botanica Company, 1957; 1 vol. 23,5 cm.

La dynamique relativiste et ses applications, in *Études relativistes*. Fascicule I, *Dynamique du point lentement accéléré. Application aux phénomènes d'interaction entre charges électriques* (*électromagnétisme relativiste*) par Henri Arzeliès. Paris, Gauthier-Villars, 1957; 1 fasc. 25,5 cm.

Tables trigonométriques contenant les valeurs naturelles des sinus et des cosinus de centigrade en centigrade du quadrant avec dix décimales, par Clovis Faucher. Paris, Gauthier-Villars, 1957; 1 fasc. 27 cm.

Accademia Nazionale dei Lincei. *I modelli nella Tecnica*. Atti del convegno di Venezia 1-4 ottobre 1955. Vol. I et II. Roma, 1956; 2 vol. 27 cm.

Université de Paris. Les Conférences du Palais de la Découverte. Série A, nº 228 : *Le proche avenir de la sélection végétale*, par Roger de Vilmorin; nº 229 : *L'étude de l'atmosphère à l'âge atomique*, par Hubert Garrigue. Série D, nº 49 : *Structure de la médecine chinoise*, par Pierre Huard. Paris, 1957; 3 fasc. 18,5 cm.

Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, herausgegeben von L. Brandt; 5 et 7 Folge (1952-1954) et 4 *a* et 6 Folge (1953-1954). Köln und Opladen, Westdeutscher Verlag; 4 vol. 23,5 cm.

Ingeniörsvetenskapsakademien. Leadamotsförteckning. Stockholm, 1955; 1 fasc. 14,5 cm (présenté par M. Albert Portevin).

Revista latinoamericana de anatomia Patologica. Organo de la sociedad latinoamericana de anatomia-patologica. Vol. I, nº 1, Caracas, 1957; 1 vol. 22,5 cm.

Ministerio de Agricultura de Columbia, Oficina de investigaciones especiales. Nº 1 *Cómo Aumentar la Producción de maíz en Colombia*, par V. J. Grant, Ricardo Ramirez, Roberto Astrálaga, Climaco Cassalett et Manuel Torregroza. Bogota, 1957; 1 fasc. 23 cm.

The gravity field and the structure of the earth's crust in Georgia, par B. K. Balavadze. Tiflis, 1957; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Université de Liège. *Contribution à l'étude analytique et biochimique des œstrogènes naturels*, par C. Heusghem (Thèse). Liège, Georges Thone, 1956; 1 vol. 24 cm.

Bosquejo geologico petrografico de la Region del Cerro Bayo y Sus alrededores, par JULIO C. REYES. San Isidro (Bolivie), 1956; 1 fasc. 23 cm.

Direction fédérale des mines et de la géologie de l'Afrique occidentale française. *Cartes géologiques de l'A. O. F.* au 2 000 000e. *Notices explicatives* de la feuille n° 2; *Côte d'Ivoire-Togo-Dahomey* et de la feuille n° 7, *Mauritanie*. Dakar, 1957; 2 fasc. 27 cm.

Annales de l'Institut Océanographique publiées sous la direction de LOUIS FAGE. Tome XXXIII, fasc. 4. *Étude expérimentale de la production de carbonates par les bactéries des vases de la baie de Villefranche-sur-Mer*, par CLAUDE LALOU. Paris, Masson et Cie, 1957; 1 fasc. 28 cm.

Introduction à la physique nucléaire, par DAVID HALLIDAY. Préface de LOUIS LEPRINCE-RINGUET, traduit de l'américain par R. BARJON. Paris, Dunod, 1957; 1 vol. 25 cm (présenté par M. L. LEPRINCE-RINGUET).

Rendiconti accademia Nazionale dei XL. Série IV, vol. VI et VII. Roma, 1955-1956; 1 vol. 32 cm (présenté par M. R. COURRIER).

Smithsonian contributions to Astrophysics. Vol. I, n° 1, *New horizons in Astronomy*. Vol. II, n° 1, *Notes on the Solar corona and the Terrestrial ionosphère*, par SYDNEY CHAPMAN with a supplementary note by HAROLD ZIRIN, Washington, Smithsonian Institution Astrophysical Observatory, 1956 et 1957; 2 fasc. 26 cm.

Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas. *Bulletin de la Fondation des Universités néerlandaises pour la coopération internationale*. Vol. I, n°s 1 et 2. La Haye, 1957; 2 fasc. 24 cm.

Documentation mathématique. Textes publiés sous la direction de PAUL BELGODÈRE. *Inventaire collectif des périodiques mathématiques*. Fasc. 36, n° 1, *Conventions, notations et répertoire par mots-types*. Fasc. 37, n° 2, *Catalogue alphabétique par titres donnant l'état des collections de 13 bibliothèques parisiennes*, relevé par JEAN PELTIER. Paris, 1957; 2 fasc. multicopiés 27 cm.

Société française de métallurgie. *Journées d'automne* 7-12 *octobre* 1957. *Avant-programme et résumés des communications*. Paris, 1957; 1 fasc. 21 cm.

5° *Convegno internazionale delle comunicazioni* 7-13 ottobre 1957. Genève, 1957; 1 fasc. 21 cm.

Centre National de la Recherche Scientifique, Contributions de l'Institut d'Astrophysique de Paris. Série A, n° 219, *L'interprétation de certaines particularités spectrales des variables de type SS Cygni par un modèle d'étoile double*, par MARIE-CLAIRE ZUCKERMANN; n° 222, *Observations de la luminescence atmosphérique nocturne de la raie rouge de l'oxygène*; n° 224, *Interprétation de la luminescence nocturne de la raie rouge de l'oxygène*, par DANIEL BARBIER; n° 225, *Sur l'existence de variations lentes et de faible amplitude de la couleur apparente des étoiles, présentant certaines analogies avec la scintillation chromatique*, par PIERRE GUÉRIN. Extraits des *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, Paris, 1956-1957; 4 fasc. 24 cm.

Id. Série A, n° 220, *Les étoiles non stables* (le colloque de Burakan), par EVRY SCHATZMAN, extrait de l'*Astronomie* 1956. N° 221, *Étalon de faible luminance pour l'étude de la lumière du ciel nocturne*, par DANIEL BARBIER et PIERRE LÉVÊQUE. Extrait de la *Revue d'Optique*, 1957; 2 fasc. 24 cm.

Ultrastructure of nuclear membrane of plant cells, par D. N. De. Extrait de *Experimental Cell Research*. 1956; 1 tiré à part, 24 cm.

Lichtelektrische Beobachtungen des Spektrumveränderlichen 21 *Comae*, par K. Bahner et L. Mawridis. Extrait de *Zeitschrift für Astrophysik*, Band 41, S. 254-258, 1957; 1 tiré à part, 23 cm.

The problem of Stellar Temperatures, par H. Kienle. Extrait de *Vistas in Astronomy*, vol. 2. New-York, 1956; 1 tiré à part 24,5 cm.

Nucleocytoplasmic Relations in Drosophila, par Helen Gay. Extrait de *Cold spring harbor Symposia on quantitative biology*, vol. 21, 1956; 1 tiré à part 27 cm.

Der Xenon-Hochdruckbogen als Standartstrahler, par Th. Heller. Extrait de *Zeitschrift für Astrophysik*, Band 38, S. 55-68, 1955; 1 tiré à part 23 cm.

Extraits de *Astronomische Nachrichten*, Band 282, Heft 2, *Bemerkungen über die photographische Bestimmung des Ortes eines Objekts mit zwei Anhaltsternen*. Band 283, Heft 1, *Eigenbewegungen von* 99 *Sternen in der Umgebung von* 17 *Comae*, par Arthur König; 2 tirés à part 29,5 cm.

Bemerkungen über die Bestimmung der Lichtablenkung im Schwerefeld der Sonne, par Arthur Konig. Extrait de *Zeitschrift für Astrophysik*, Band 42, S. 87-89, 1957; 1 tiré à part 23 cm.

A portrait of the Chromosome, par Berwind P. Kaufmann. Extrait de *Bios*, vol. 28, n° 1, 1957; 1 tiré à part 23 cm.

Production of mitotic abnormalities by ethylene-diaminetetraacetic acid, par Margaret R. Mc Donald et Berwind P. Kaufmann. Extrait de *Experimental Cell Research* 12, 1957; 1 tiré à part 23,5 cm.

The Biological Laboratory, Cold Spring Harbor, par M. Demerec. Extrait de *AIBS Bulletin*, 1957; 1 tiré à part 28 cm.

Bacterial genetics, par M. Demerec, H. Moser, R. C. Clowes, E. L. Lahr, H. Ozeki and W. Vielmetter. Extrait de *Carnegie Institution of Washington Year Book*, n° 55, 1955-1956; 1 tiré à part 25 cm.

A comparative Study of certain Gene Loci in Salmonella, par M. Demerec. *Organization of the Chromosome*, par Berwind P. Kaufmann and Margaret R. Mc Donald. Extraits de *Cold Spring Harbor Symposia on quantitative Biology*, vol. 21, 1956; 2 tirés à part 27 cm.

Organization of cellular materials, par B. P. Kaufmann, Margaret R. Mc Donald, H. Gay, K. E. Fuscaldo, D. N. De and M. J. Mc Elderry. Extrait de *Carnegie Institution of Washington Year Book*, n° 55, 1956; 1 tiré à part 25 cm.

Extraits de *Proceedings of the national Academy of Science*. Vol. 43, n° 2, 1957 : *Contributions to the theory of the continuous bacterial growth apparatus*. I. *Kinetics of growth of homogeneous populations*, par H. Moser. Vol. 43, n° 3, 1957 : *The nature of the changes effected in chromosomal materials by the chelating agent edta* par, Berwind P. Kaufmann and Margaret R. Mc Donald. Vol. 43, n° 3, 1957. *Effect of Ribonuclease on crossing over in drosophila*, par Berwind P. Kaufmann, Helen Gay et Mary J. Mc Elderry. Washington; 3 tirés à part 25 cm.

La Théorie harmonique. Tome III, *Psychologie*, par André Lamouche. Paris, Gauthier-Villars, 1957; 1 vol. 24 cm.

Ministère de la France d'Outre-Mer. Inspection générale des mines et de la géologie. *Centre géologique. Notes et travaux*, n° 1. Paris, 1957; 1 vol. 27 cm.

Göteborgs Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälle. Reports of the Swedish deep-sea expedition 1947-1948. Vol. I, *The Ship, its Equipment, and the voyage.* Vol. II, fasc. 3, *Zoology.* Vol. VI, fasc. 3, *Sediment Cores from the West Pacific.* Vol. IX, fasc. 1, *Sediment Cores from the Indian Ocean.* Göteborg, 1957; 4 fasc., 29,5 cm.

Conséquences physiques et géographiques de l'activité solaire, par M. C. Eigenson, 1957; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Acclimation des plantes, tome IV. Kheb, 1957; 1 vol 23 cm (en langue russe).

Ceskoslovenska Akademie věd. *Studia geophysica et geodaetica.* I. Ročniki, 1957; 1 vol. 24 cm.

Collection de logique mathématique. Série A. XIII. *Initiation à la logique*, par le R. P. Dubarle. Paris, Gauthier-Villars et Louvain, E. Nauwelaerts, 1957; 1 fasc. 25 cm.

Problèmes stochastiques posés par le phénomène de formation d'une queue d'attente à un guichet et par des phénomènes apparents, par Félix Pollaczek, in *Mémorial des sciences mathématiques*, fasc. CXXXVI. Paris, Gauthier-Villars, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Annales de l'Institut Henri Poincaré. Vol. XV, fasc. III : *Les équations du mouvement en théorie unitaire d'Einstein-Schrödinger. Les ondes gravitationnelles en relativité générale. La formation des nébuleuses en cosmologie relativiste*, par William Bowen Bonnor. *Le problème du mouvement dans la relativité générale et dans la théorie du champ unifié d'Einstein*, par M. A. Papapetrou. *La géométrie de Finsler et les théories du champ unifié*, par G. Stephenson. Paris, Institut Henri Poincaré et Gauthier-Villars, 1957; 1 fasc. 27 cm.

Le cours de pharmacie de Rouelle, par P. Lemay, in *Revue d'histoire de la pharmacie*, n° 152. Paris, 1957; 1 fasc. 22,5 cm.

L'*aspect moderne des mathématiques*, par Lucienne Félix, avec Préface et Commentaires de Georges Bouligand. Paris, Librairie scientifique Albert Blanchard, 1957; 1 vol. 23 cm.

Traité des substitutions et des équations algébriques, par Camille Jordan. Nouveau tirage. Paris, Gauthier-Villars et Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1957; 1 vol. 28 cm.